

Министерство образования и науки Украины  
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

# **КАПИЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК И МАЛЫХ ЧАСТИЦ**

Монография

Харьков – 2015

УДК 539.216.2 + 532.64  
ББК 22.37я73  
К 20

**Рецензенты:**

**И. Е. Проценко** – доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины, заведующий кафедрой прикладной физики Сумского государственного университета;  
**А. Г. Андерс** – доктор физико-математических наук, профессор, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, заведующий кафедрой общей физики Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

*Утверждено к печати решением Ученого совета  
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина  
(протокол № 7 от 27 июня 2014 г.)*

**Капиллярные** свойства островковых пленок и малых частиц:  
К 20 монография / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, В. И. Ларин, В. Н. Сухов. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – 212 с.

**ISBN 978-966-285-131-1**

В монографии обобщаются исследования поверхностных явлений в конденсированных пленках. Приводятся обширные экспериментальные и теоретические результаты по размерной и температурной зависимости поверхностной энергии, в том числе и в твердой фазе; смачиванию малыми частицами поверхности твердых тел, свободных тонких пленок и пленок на подложках при различном характере физико-химического взаимодействия компонентов. Изложены современные методы исследования смачивания в нанодисперсных системах, основанные на применении оптической и электронной микроскопии.

Для специалистов в области физики твердого тела, физики пленок и поверхностных явлений, а также студентов старших курсов физических и физико-технических специальностей.

**УДК 539.216.2 + 532.64  
ББК 22.37я73**

ISBN 978-966-285-131-1

- © Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2015
- © Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П., Ларин В. И., Сухов В. Н., 2015
- © Дончик И. Н., макет обложки, 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Размерные эффекты в поверхностных явлениях.....	9
1.1. Поверхностная энергия малых частиц.....	9
1.2. Экспериментальные возможности определения поверхностной энергии.....	22
Выводы .....	29
Глава 2. Определение поверхностной энергии малых частиц по их испарению в вакууме .....	31
2.1. In situ исследования кинетики испарения островковых пленок металлов .....	31
2.2. Размерная зависимость поверхностной энергии наночастиц ...	42
Выводы .....	52
Глава 3. Смачивание в островковых пленках.....	54
3.1. Методы определения смачивания в высокодисперсных системах .....	54
3.2. Краевые углы смачивания островковыми конденсатами металлов различных подложек.....	75
Выводы .....	81
Глава 4. Размерный эффект при смачивании.....	82
4.1. Угол смачивания с учетом размерной зависимости поверхностной энергии.....	82
4.2. Размерные зависимости угла смачивания и энергии поверхности раздела твердое тело – жидкость.....	90
4.3. Размерный эффект при смачивании упругодеформируемой подложки .....	105
4.4. Гистерезис смачивания у конденсированных микрокапель ...	112
Выводы .....	119
Глава 5. Смачивание малыми каплями тонких пленок .....	121
5.1. Смачивание в системах островковый конденсат – тонкая пленка – подложка.....	121
5.2. Смачивание малыми каплями свободной упругодеформируемой пленки .....	137
5.3. Смачивание островковыми конденсатами свободных углеродных пленок.....	141
Выводы .....	149
Глава 6. Смачивание в переохлажденных островковых конденсатах.....	150
6.1. Инверсия температурной зависимости смачивания в островковых пленках.....	151
6.2. Влияние давления и состава остаточной атмосферы на смачивание оловом углеродных подложек.....	158

6.3. Размерный эффект при смачивании в переохлажденных конденсатах.....	165
Выводы .....	169
Глава 7. Температурная зависимость поверхностной энергии наночастиц.....	170
7.1. Размерный эффект плавления наночастиц и поверхностная энергия.....	170
7.2. Температурная зависимость поверхностной энергии в твердой фазе .....	175
7.3. Закон соответственных состояний для поверхностной энергии металлов.....	182
Выводы .....	190
Заключение.....	191
Литература .....	194

## Введение

Физика низкоразмерных структур – актуальнейшая и наиболее динамично развивающаяся область современной физики твердого тела. Это связано с уникальными физико-химическими свойствами, которыми обладают такие системы, и их широким применением в современных технологиях. С физической точки зрения уникальность наноматериалов обеспечивают размерные эффекты, т. е. существенное изменение имеющихся свойств или появление новых при уменьшении характерного размера системы [1–9]. Так, с уменьшением размера изменяются практически все свойства вещества – структурные, механические, тепловые, электрические, магнитные, химические, оптические. Ряд этих эффектов может быть объяснен в рамках классической физики, а некоторые требуют для своего понимания квантово-механического рассмотрения.

Данная монография посвящена исследованию капиллярных свойств малых частиц в конденсированных пленках. В настоящее время интенсивно изучаются и широко используются многокомпонентные структуры, такие как, например, наночастицы, введенные в твердотельную матрицу, пропитанные жидкостью пористые среды, нанодисперсные слои для пайки неметаллических материалов [10, 11] и т. д., которые, в частности, отличаются сочетанием твердой и жидкой фаз, одна из которых является высокодисперсной. Для прогнозирования поведения таких гетерофазных структур следует знать характер и направленность процес-

сов, протекающих на границе фаз, т. е. капиллярные свойства высокодисперсных систем.

Отличие свойств малых объектов от аналогичных характеристик массивных материалов обусловлено возрастанием роли поверхности по сравнению с объемом при уменьшении размера образца. В рамках термодинамического подхода ряд размерных эффектов, например, понижение температуры плавления малых частиц, появление новых полиморфных модификаций, уменьшение периода решетки и т. д., могут быть объяснены увеличением вклада поверхностной энергии в общую энергию системы. Однако для таких объектов, размер которых сопоставим с радиусом сферы межмолекулярного взаимодействия, применение макроскопического значения поверхностной энергии становится неправомерным, поскольку сама поверхностная энергия может изменяться с размером. Эффекты, связанные с этой зависимостью, будут оказывать влияние на многие свойства высокодисперсных систем, но особенно должны проявляться в процессах, определяемых поверхностной энергией, таких, например, как смачивание, адгезионное взаимодействие, гомогенное зародышеобразование и др. Несмотря на многочисленные исследования количественные данные о поверхностной энергии малых частиц в жидкой и особенно в твердой фазе крайне ограничены. Поэтому получение даже оценочных экспериментальных данных является актуальной задачей.

Проблема смачивания в конденсированных пленках также непосредственно связана с самим процессом их формирования и с общей проблемой образования жидкой фазы при конденсации пересыщенного пара на твердых поверхностях. Это обусловлено тем, что в существующих представлениях о конденсации пересыщенного пара, основанных на зародышевом механизме, в качестве определяющего параметра, наряду с поверхностной энерги-

ей, является краевой угол смачивания жидкой фазой твердой поверхности. Однако, несмотря на это, специальные исследования смачивания в островковых конденсатах не проводились, а при необходимости использовались имеющиеся данные о краевых углах смачивания для макроскопических систем, полученные с применением традиционных методов.

Необходимость исследования смачивания непосредственно на островковых конденсатах возникла в связи с потребностью в таких данных при выяснении физической природы образования и устойчивости жидкой фазы в островковых пленках ниже температуры плавления. При этом обнаружилось, что применение традиционных методов исследования смачивания для таких объектов ограничено или вообще невозможно. Поэтому одновременно с изучением переохлаждения при кристаллизации в островковых пленках совершенствовались существующие методы и разрабатывались новые. Параллельно с развитием новых методов, особенно основанных на использовании электронной микроскопии, появились экспериментальные возможности изучения более тонких эффектов, уже связанных с размерной зависимостью самой поверхностной энергии малых частиц и тонких пленок.

В то же время расширение исследований физико-химических свойств малых частиц и их ансамблей, а также различные применения нанодисперсных систем, в свою очередь, стимулировали изучение поверхностных явлений в островковых конденсатах, которые являются удобными объектами для моделирования таких систем.

Также следует отметить, что исследование взаимодействия твердой и жидкой фаз представляют кроме чисто научного и значительный практический интерес, поскольку явления, наблюдающиеся на границе контакта, являются определяющими во многих технологических процессах, например, в металлургии,

при соединении разнородных материалов, нанесении покрытий, пропитке и др. Степень контактного взаимодействия характеризуется, главным образом, величиной работы адгезии и смачиваемостью жидким веществом твердой поверхности. Для массивных объектов в этом направлении ведутся интенсивные исследования и накоплен обширный фактический материал, что позволяет в ряде случаев предсказать степень смачивания для конкретных систем. В случае высокодисперсных фаз характер контактного взаимодействия существенно усложняется вследствие появления размерных эффектов. При этом наблюдаются изменения смачивания и адгезионного взаимодействия при увеличении степени дисперсности как жидкой, так и твердой фаз.

Исходя из этого, наряду с обсуждением результатов по исследованию смачивания в конденсированных пленках, рассматриваются и разработанные для этих целей экспериментальные методы. Представляется, что приведенные результаты являются важными не только для физики островковых и сплошных пленок, но имеют и самостоятельное значение для физики и физико-химии поверхности и поверхностных явлений, особенно для нанодисперсных систем.

Авторы не претендуют на обзор всех имеющихся публикаций, а в основном излагают материалы собственных исследований, проводимых на протяжении последних десятилетий в лаборатории физики тонких пленок Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина. Основные результаты, касающиеся фазовых превращений, поверхностных явлений и структуры конденсированных пленок металлов и сплавов, были обобщены ранее в нашей монографии [9]. В настоящей работе приводится более детальное и расширенное изложение поверхностных свойств наносистем.



# **Глава 1    Размерные эффекты в поверхностных явлениях**

## **1.1. Поверхностная энергия малых частиц**

Проблема определения поверхностной энергии металлов привлекает внимание физиков в течение долгого времени в силу ее важности для теоретических расчетов и самых различных технических приложений. Несмотря на достигнутые успехи [12–15], к настоящему времени считать ее решенной нельзя, и особенно это относится к определению поверхностной энергии ультрадисперсных частиц как в твердом, так и в жидком состоянии. Величина поверхностной энергии во многом определяет характер и направленность фазовых переходов и различных капиллярных процессов (например, смачивание, растекание, пропитка и т. д.) в гетерофазных системах. Знание ее необходимо для описания свойств и прогнозирования поведения высокодисперсных материалов (порошки, малые частицы, нанокристаллы, тонкие пленки, пористые среды и т. д.). В самом общем случае определяющей особенностью ультрадисперсных систем является их промежуточное состояние между молекулярными системами и массивными телами, что и обуславливает разнообразие их свойств. Именно поэтому эти системы позволяют изменять свойства в таких широких пределах и создавать такие материалы, получение которых традиционными методами с использованием

массивных образцов в принципе недостижимо. Это естественно приводит, с другой стороны, к значительным трудностям при теоретических и экспериментальных исследованиях свойств ультрадисперсных систем. Связано это, прежде всего с тем обстоятельством, что количество атомов (молекул) в таких объектах относительно невелико и применение термодинамического, равно как и статистического подходов, требует специального обоснования (см., например, обзоры [8, 16, 17]). В то же время это количество является слишком большим для проведения точных квантовых расчетов.

Известно, что для ультрадисперсных систем начинают проявляться новые явления – так называемые размерные эффекты, когда их физико-химические характеристики становятся функциями размерного параметра. Экспериментально и теоретически установлено, что от характерного размера зависят термодинамические свойства (например, температура и теплота фазового перехода жидкость – кристалл, теплоемкость, сжимаемость и т. д.), структурные характеристики (тип симметрии, параметр решетки, энергия активации и концентрация различных дефектов), а также электромагнитные свойства [2–6].

При термодинамическом рассмотрении отличие ультрадисперсных систем от массивных объектов вызвано возрастанием роли поверхности по сравнению с объемом при уменьшении характерного размера. Такие размерные эффекты, как понижение температуры плавления микрочастиц и тонких пленок, смещение температуры полиморфных превращений, появление неизвестных в массиве модификаций, изменение периода решетки и другие, в рамках термодинамического подхода объясняются, прежде всего, увеличением вклада поверхностной энергии в общую энергию системы. Поэтому поверхностная энергия является важнейшей характеристикой, знание которой крайне необходимо для

описания поведения отдельных микрочастиц, их ансамблей и при разработке новых технологических процессов с их использованием.

К настоящему времени недостаточно исследован вопрос о проявлении размерного эффекта в капиллярных явлениях (например, таких как смачивание, растекание, пропитка пористых сред и т. д.) и, в частности, о зависимости поверхностной энергии от размера малых частиц. Существование такой зависимости ведет к важным физическим и техническим приложениям, например, согласно [18, 19] открывается возможность сделать расплав металла смачивающим химически инертную поверхность, переводя его в ультрадисперсное и переохлажденное состояние. Накопленные данные, например [20–26], дают противоречивые выводы даже относительно знака размерной зависимости поверхностной энергии малых частиц. С другой стороны, экспериментальных данных по поверхностной энергии малых частиц, например [7, 27–33], явно недостаточно для построения микроскопической теории, способной адекватно описать их поверхностные свойства и капиллярные характеристики.

Рассмотрим состояние теоретических проблем по поверхностной энергии ультрадисперсных материалов. В рамках термодинамики гетерофазных систем Гиббса размерная зависимость поверхностной энергии является следствием искривления поверхности раздела фаз. Развитие метода Гиббса применительно к поверхностям раздела малого радиуса кривизны впервые было выполнено Толменом [20], который получил уравнение, связывающее поверхностную энергию  $\sigma$  сферической частицы с ее радиусом  $R$ , в виде приближенного соотношения

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dR} = \frac{(2\delta/R)(1 + \delta/R + \delta^2/3R^2)}{1 + (2\delta/R)(1 + \delta/R + \delta^2/3R^3)}. \quad (1.1)$$

Размерный параметр  $\delta$  определяется как разность радиусов эквимолекулярной разделяющей поверхности  $R_s$  (при  $R = R_s$  автосорбция равна нулю) и поверхности натяжения  $R_n$  (выбирается так, что  $\partial\sigma/\partial R|_{R=R_n} = 0$ , где  $\partial\sigma/\partial R$  в данном случае описывает нефизическое изменение  $\sigma$  при изменении радиуса поверхности раздела между фазами). При термодинамическом рассмотрении параметр  $\delta$  для малой частицы не может быть определен ни по величине, ни по знаку [14, 21]. Поскольку зависимость  $\delta = \delta(R)$  неизвестна, то при  $\delta \ll R$  величину  $\delta$  можно считать постоянной и равной значению  $\delta_\infty$  для плоской границы. В этом предположении было получено приближенное решение уравнения (1.1), известное в литературе как формула Толмена [20]:

$$\sigma \approx \sigma_\infty \left( 1 - 2\delta_\infty/R + (2\delta_\infty/R)^2 + \dots \right). \quad (1.2)$$

Для частиц с  $R \gg \delta$  в работе [20] предложено ограничиться первым членом разложения в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_\infty (1 + 2\delta/R)^{-1}. \quad (1.3)$$

Рядом авторов получены другие приближения зависимости  $\sigma(R)$ , например,  $\sigma(R) = \exp(-2\delta_\infty/R)$  [34],  $\sigma(R) = (1 - \delta/R)^2$  [35],  $\sigma(R) = \sigma_\infty(1 - 2\delta/R)$  [36]. Отдать предпочтение какому-либо из этих выражений затруднительно, поскольку в области размеров  $R \gg \delta$  все они фактически эквивалентны. В работе [37, 38] для зависимости  $\delta(R)$  предложено соотношение  $\delta(R) = \delta_\infty R/(R + a)$  и показано, что при различных значениях параметра  $a$  из уравнения (1.1) могут быть получены все представленные выше выражения. Однако выводы авторов [37, 38] в значительной мере проигрывают из-за того, что введенный параметр  $a$  не имеет ясного физического смысла. Авторы работы [39] проанализировали различные выражения для зависимости поверхностной энергии

от кривизны разделяющей поверхности  $C = 1/R$ , полученные из теории Гиббса – Толмена. Показано, что ни одно из них не описывает приемлемым образом зависимость  $\sigma(C)$  во всем интервале значений кривизны  $-\infty < C < +\infty$ . Расхождения в предсказываемых теоретически вариантах поведения зависимости  $\sigma(C)$  наблюдаются для пузырьков ( $C < 0$ ) и для капель размером  $R < \delta_\infty$ . Последнее, по мнению авторов [39], указывает на то, что значение  $R \leq \delta_\infty$  следует считать пределом применимости термодинамических выражений типа (1.2, 1.3) к ультрадисперсным системам.

Характер зависимости  $\sigma(R)$  определяется знаком параметра  $\delta_\infty$ : в случае, когда  $\delta_\infty > 0$  для микрочастиц будет наблюдаться уменьшение поверхностной энергии, а при  $\delta_\infty < 0$ , наоборот, увеличение  $\sigma$  с уменьшением  $R$ . Так как знак и величина параметра  $\delta_\infty$  не могут быть получены на основании термодинамических предпосылок, то для определения характера зависимости  $\sigma(R)$  необходимо использовать модельные представления о структуре переходного слоя для реальных систем или экспериментальные результаты. Вопрос о размерах и структуре переходной зоны (разделяющей границы) между фазами в гетерофазных системах является одним из наиболее интересных и существенных в теории поверхностных явлений. Ответ на него очень важен для большого числа приложений в молекулярной физике, физике металлов, оптике и физической химии поверхностей в целом. В монографии [40] сделана попытка решения этой задачи для простой идеализированной жидкости методами коррелятивных функций и показано, что в такой системе переходной слой обладает выраженной слоистой структурой, соответствующей некоторой упорядоченности частиц в нем. Это обстоятельство представляется существенным для многих явлений физики поверхности и физики малых частиц.

Расчеты параметра  $\delta$  для плоских поверхностей раздела жидкость – пар, выполненные статистическими методами, показали [41, 42], что величина  $\delta_\infty$  положительна и имеет значение порядка нескольких десятых нанометра (например, согласно [41] для аргона при 90 К  $\delta_\infty = 0,36$  нм). Дальнейшие исследования с применением методов машинного моделирования [43], электронной теории поверхностной энергии металлов [44, 45], теории функционала плотности [46] согласуются с изложенными выше результатами по характеру зависимости  $\sigma(R)$ .

Так, в работе [46] предложен метод определения поправок на кривизну для основных энергетических характеристик жидкой металлической капли и найдены два первых члена разложения по  $1/R$  для поверхностной энергии щелочных металлов в широком интервале температур (от температуры плавления до 1000 К). При этом зависимость  $\sigma(R)$  авторами [46] была получена в виде, эквивалентном соотношению Толмена (1.3), но с характерным параметром  $\alpha = 2\delta_\infty$ , т. е.

$$\sigma = \sigma_\infty(1 - \alpha/R). \quad (1.4)$$

В этом представлении и в соответствии с теорией Ван-дер-Ваальса о межфазных границах параметр  $\alpha$  имеет конкретный физический смысл как ширины соответствующей межфазной границы для любых конденсированных фаз (для молекулярных систем это величина порядка радиуса действия молекулярных сил, а для металлов это радиус экранирования). Вычисленные значения параметра  $\alpha$  оказываются положительными, что свидетельствует об уменьшении поверхностной энергии металлических капель, и при  $T = T_s$  не превышают межатомное расстояние. В работе [46] показано также, что параметр  $\alpha$  возрастает с температурой так, что  $\alpha|_{(T=1000\text{ К})} \approx \alpha|_{T_s}$ . Это качественно хорошо согла-

суется с общими представлениями теории поверхностных явлений в гетерофазных системах [14, 21].

В работе [43] методом численного моделирования найдены условия сосуществования твердой и жидкой фаз и определены зависимости поверхностной энергии и плотности кластеров от их размера. Установлено, что поверхностная энергия является функцией количества атомов  $N$ , образующих фазу, и в первом приближении может быть описана следующим выражением:  $\sigma(N) = \sigma_{\infty} + DN^{1/3}$ . Отношение  $D/\sigma_{\infty}$  по данным [43] составляет – 1,5 и тогда последнее соотношение оказывается эквивалентным (1.19) с положительным параметром  $\alpha$ , имеющего значение порядка межатомного расстояния.

Расчет поверхностной энергии металлов, выполненный в работах [44, 45], показал, что  $\sigma$  малых частиц и тонких пленок понижается с уменьшением размера  $b$  (радиус  $R$  для частиц, или толщина  $t$  для пленок):

$$\sigma(R) = \sigma_{\infty} \left( 1 - \alpha_1/b + \alpha_2/b^2 \right) \text{ при } b > 1,5 \text{ нм.} \quad (1.5)$$

Параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  составляют  $\alpha_1 \approx 0,3 \text{ нм}$  и  $\alpha_2 \approx 10^{-2} \text{ нм}^2$  для частицы и соответственно для пленки  $0,1 \text{ нм}$  и  $10^{-3} \text{ нм}^2$ . Изменение поверхностной энергии пленки не может быть объяснено, как в случае частицы, искривлением ее поверхности. Зависимость  $\sigma(t)$  (равно как и  $\sigma(R)$ ) обусловлена понижением энергии связи при уменьшении толщины пленки (радиуса частицы) вследствие уменьшения количества атомов, попадающих в сферу взаимодействия.

Рассматривая зависимость  $\sigma(R)$ , целесообразно обратить внимание на следующее обстоятельство. Большинство ранних работ посвящено термодинамическому анализу размерной зависимости поверхностной энергии. В более же поздних работах, в которых, в частности, используются методы машинного моде-

лирования, зависимость  $\sigma(R)$  связывается с изменением энергии связи на атом в частицах. В то же время, в литературе по капиллярным явлениям не нашло отражения то, что с молекулярно-кинетической точки зрения, по сути, впервые эта проблема была проанализирована еще Я. И. Френкелем. В монографии [47] им было показано, что для малой сферической частицы и тонкой пленки вследствие наличия поверхности происходит уменьшение энергии связи на атом (молекулу) с уменьшением их радиуса или толщины. Это обстоятельство в первом приближении объясняется [47] тем, что дальное действие молекулярных сил фактически больше, чем расстояние между соседними молекулами в твердых или жидких телах, поэтому энергия испарения (отнесенная к одной молекуле) в случае малой частицы или тонкой пленки меньше, чем для массивных образцов. Именно это приводит к размерной зависимости поверхностной энергии, поскольку она пропорциональна энергии связи, мерой которой является энергия испарения.

Качественно уменьшение поверхностной энергии малых частиц может быть объяснено следующим образом. Для конденсированной фазы, находящейся в равновесии с собственным паром, поверхностная энергия границы раздела между ними в первом приближении пропорциональна разности числа атомов (молекул) в единице объема конденсированной и паровой фаз. С уменьшением размера частиц конденсированной фазы давление насыщенного пара увеличивается, вследствие чего в силу увеличения его плотности поверхностная энергия границы раздела частица – насыщенный пар будет уменьшаться примерно обратно пропорционально радиусу частицы.

Таким образом, приведенные теоретические исследования указывают на существование размерной зависимости поверхностной энергии в нанодисперсных системах. В соответствии



с оценками, выполненными различными методами, зависимость  $\sigma(R)$ , или  $\sigma(t)$  должна проявляться как монотонное уменьшение ее с уменьшением размера, начиная с  $R < 20$  нм для частиц и  $t < 5$  нм для тонких пленок.

В соответствии с выводами [8], феноменологический подход при рассмотрении поверхностных свойств малых частиц оправдан тем, что в частицах размером 10 нм (а именно для таких размеров применяется термин «малая частица») содержится не менее  $10^4$  атомов, а число поверхностных атомов меньше числа объемных примерно на порядок. При уменьшении размеров частиц доля поверхностных атомов возрастает примерно обратно пропорционально их размеру. Это приводит к тому, что такие частицы обладают свойствами кристалла или жидкости, а с другой стороны, эти свойства оказываются существенно измененными по сравнению со значениями для массивных образцов. Однако феноменологическая теория принципиально не в состоянии дать описание некоторых свойств наночастиц (например, структурных характеристик поверхностных слоев) и это требует применения микроскопических теорий [8]. В работах [16, 17] методом молекулярной динамики выполнен анализ энергетических характеристик кластеров, вырезанных из гцк, оцк и гпу кристаллических решеток около некоторого центра. Показано, что поверхностная энергия создается большей частью атомами кластера, и ее величина нечувствительна к поверхностному рельефу – структуре его оболочек. Поэтому для поверхностной энергии кластер, состоящий из десятков и сотен атомов, является макроскопической частицей. На этом основании для него оправдано такое понятие, как поверхностная энергия.

К настоящему времени известно много теоретических методов расчета поверхностной энергии металлов, в которых используются модельные представления о металле и его поверхнос-

ти и различные методы счета [13, 15, 21, 44, 45, 47, 48, 49, 50]. Методики расчета поверхностной энергии металлов развиваются в двух различных направлениях. Первое из них основано на пропорциональности между поверхностной энергией и энергией испарения, а второе предполагает квантовомеханический расчет энергии ионной и электронной подсистем с учетом поверхности. Рассмотрение этих теорий показывает, что они разрабатывались для массивных образцов и поэтому ограниченно применимы для оценки размерной зависимости поверхностной энергии малых частиц. В работе [51] впервые на микроскопическом уровне учтен фактор размера образца, что позволило качественно определить причины размерной зависимости поверхностной энергии. Согласно [51] микроскопическое определение поверхностной энергии кристалла ограниченного объема предполагает, что ее величина определяется: 1) обрывом связей поверхностных атомов с соседями по другую сторону поверхности; 2) влиянием граничных условий на свободную энергию фононов и 3) влиянием граничных условий на энергетический спектр электронов проводимости. Рассматривается приближение, когда частица находится в вакууме, так как строгий учет взаимодействия поверхностных атомов с атомами паровой фазы не изменяет результат, но усложняет рассмотрение [8]. Первое слагаемое можно оценить в рамках простейшей модели кристалла, полагая, что элементарная ячейка кристалла – простая кубическая, а сам кристалл имеет форму куба, ограниченного плоскостями (100). Тогда с учетом взаимодействия между первыми по дальности соседями полная энергия кристалла определяется следующим образом:

$$E = -E_a N + E_a N_s / 6 + E_a N_r / 6 + \dots, \quad (1.6)$$

где  $E_a$  – энергия взаимодействия в расчете на один атом;  $N$ ,  $N_s$  и  $N_r$  – число атомов в объеме частицы, на ее поверхности и на ре-

ребрах соответственно. Размерная зависимость поверхностной энергии определена тем, что атомы на ребрах имеют меньшее число ближайших соседей, чем остальные поверхностные атомы. В рамках этой модели слагаемое поверхностной энергии  $\sigma_b$ , обусловленное обрывом атомных связей с соседями, будет равно

$$\sigma_b(L) = \sigma_b(\infty)(1 + 2a/L), \quad \sigma_b(\infty) = E_a/6a^2 \quad (1.7)$$

( $a = a_0 + \delta^*$  – межатомное расстояние на поверхности,  $a_0$  – межатомное расстояние в частице,  $\delta^*$  – поправка, обусловленная поверхностной релаксацией). В общем случае межатомные расстояния в направлениях  $x$  и  $y$  различны:  $a_x = a_0(1 + \delta_x^*)$ ,  $a_y = a_0(1 + \delta_y^*)$ , и поэтому учет анизотропии поверхностного параметра позволяет установить влияние на поверхностную энергию наночастицы не только ее размера, но и ее формы. Если аппроксимировать форму кристалла сферой радиуса  $R$ , то  $L \sim R$ . В изотропной модели кристалла слагаемое поверхностной энергии  $\sigma_b(R)$  будет увеличиваться с уменьшением размера кристалла  $L$ , и этот результат определен исключительно приближением учета взаимодействия лишь ближайших соседей. Если выйти за его пределы, то он останется в силе при условии, что энергии взаимодействия поверхностных атомов с равными по дальности соседями будут одного знака, что, вообще говоря, не очевидно. В (1.7) не учтена возможная реконструкция структуры поверхности частицы, которая может быть вызвана обрывом связей поверхностных атомов, и это должно привести к изменению знака рассматриваемого слагаемого. Тенденция к понижению  $\sigma$  малой частицы может реализоваться также изменением ее кристаллической структуры по сравнению с массивными образцами. Известно, например, что поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поскольку для них минимально относительное число связей на атом, оборванных поверхностью

частицы. Поэтому для малых частиц оказываются предпочтительнее гцк-структуры, что наблюдается экспериментально. По этой причине частицы в процессе роста могут формироваться аморфными – эффект аморфизации, который также может понижать поверхностную энергию. К этому следует добавить эффект поверхностной релаксации, состоящий в изменении расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности. Согласно оценкам [8], релаксация приповерхностных слоев вызывает поправки к поверхностной энергии порядка  $1/R$ . В микроскопической теории эффект поверхностной релаксации является следствием учета взаимодействия поверхностных атомов со вторыми и следующими по дальности соседями и поэтому его нельзя описать феноменологически. Таким образом, учет всех факторов показывает [51], что структурное слагаемое поверхностной энергии (обрыв связей, учет дальнего взаимодействия поверхностных атомов, эффект поверхностной релаксации и переход к более плотноупакованным структурам) в целом должно уменьшать поверхностную энергию микрочастиц. Для точного расчета вклада этих эффектов требуется микроскопический подход.

Сложнее вопрос о вкладе электронов проводимости в поверхностную энергию кристалла ограниченного объема. Из-за конечности объема частицы происходит пространственное квантование электронных уровней, которое особенно сильно выражено для сферических частиц, поскольку из-за высокой степени вырождения уровней расстояния между ними велики. Разделение энергии на объемную и поверхностную составляющие возможно в случае, когда можно ввести сглаженную плотность электронных уровней  $g(E)$ , зависящую от полной энергии  $E$  [52]. Решение задачи выполнено в работе [8] в квазиклассическом приближении ( $k_F R \gg 1$ , где  $k_F$  – импульс Ферми,  $R$  – характерный размер системы) и с использованием ранее полученных результатов [52,

53, 54] было показано, что относительный порядок поправки  $\delta\sigma \sim 1/(k_F R)$ , т. е. при  $k_F \sim a^{-1}$  и  $R \sim 10a$  ( $a$  – постоянная решетки) величина  $\delta\sigma \geq 10\%$ . Таким образом, электронная составляющая поверхностной энергии малой частицы уменьшает ее поверхностную энергию на величину, обратно пропорциональную характерному размеру.

Температурнозависимая часть поверхностной энергии малой частицы радиуса  $r$  определяется из учета вклада в свободную энергию нормальных колебаний. Расчет выполнен также в работе [51] в квазидебаевском приближении, когда частота нормальных колебаний  $\omega$  связана с волновым вектором соотношением  $\omega = kU$  ( $U$  – скорость звука). Собственные значения волнового вектора  $k$  находятся решением волнового уравнения  $(\Delta + k^2)U = 0$  с граничным условием  $\partial U/\partial n = 0$  (свободная поверхность). При этом дебаевский вектор  $k_D$ , который обрезает фононный спектр, задан условием равенства полного числа нормальных колебаний значению  $4\pi R^3 \nu/V_a$  ( $\nu$  – число атомов в элементарной ячейке,  $V_a \sim a^3$  – ее объем), с точностью до членов  $\sim (a/R)^2$ . В итоге показано, что вклад фононов в поверхностную энергию частицы радиуса  $R$  определяется соотношением

$$\sigma_p = \sigma_{p0} - 0,12T \left( \frac{\nu}{V_a} \right)^{2/3} - 0,06 \frac{T}{r} \left( \frac{\nu}{V_a} \right)^{1/3}. \quad (1.8)$$

Из (1.8) следует, что полная поверхностная энергия  $\sigma = \sigma_b + \sigma_e + \sigma_p$  уменьшается с повышением температуры, и это уменьшение тем сильнее, чем меньше размер частицы. Этот результат находится в согласии с существующими представлениями и имеющимися экспериментальными данными.

## **1.2. Экспериментальные возможности определения поверхностной энергии**

Экспериментальное определение поверхностной энергии твердых тел является очень сложной задачей. Имеющиеся в настоящий момент экспериментальные методы позволяют с достаточной точностью и в широком температурном интервале измерять величины поверхностных энергий веществ, находящихся в жидкой фазе (0,1% для низкотемпературных жидкостей, а для жидких металлов не более 1% [13–15]). Для кристаллической фазы сложилась совершенно другая ситуация. Известные экспериментальные методики определения величин поверхностных энергий для кристаллической фазы ограничены, как правило, очень узким интервалом предплавильных температур и дают точность не более 10–20 % [12]. Это в значительной мере обусловлено тем, что поверхностная энергия не является непосредственно измеряемой величиной, а оценивается в большинстве случаев как подгоночный параметр в различных процессах таких как, например, смачивание, растекание, плавление, кристаллизация, растворение, изучение высокотемпературной ползучести, работы выхода электронов и т.д. Среди этих методик наиболее известны следующие: метод раскалывания кристаллов, метод растворения дисперсного порошка, метод «нейтральной» капли, метод многофазного равновесия, метод ступеней роста и испарения, метод «залечивающейся» царапины и, наконец, метод нулевой ползучести [12]. Оценить поверхностную энергию можно также, измеряя работу выхода электронов [44, 45]. Однако рассмотрение и анализ перечисленных методов показывает их неприменимость для измерений величин поверхностных энергий высокодисперсных материалов. Естественно, что эта задача тем более усложнена для ультрадисперсных материалов, имеющих характерные размеры в пределах единиц нанометров.

Представляется очевидным, что экспериментально поверхностную энергию малых частиц можно оценить используя определяемые поверхностной энергией или хотя бы косвенно зависящие от нее свойства малых частиц или процессы с их участием. Анализ имеющихся к настоящему времени в литературе данных показывает, что для определения поверхностной энергии наночастиц с различной степенью успешности использовались эффекты давления Лапласа (размерное сжатие кристаллической решетки) и понижения температуры плавления, результаты исследований процессов испарения малых частиц и смачивания в высокодисперсных системах.

#### **1.2.1. Изменение периода кристаллической решетки малых металлических частиц**

Вероятно, первые попытки экспериментально оценить поверхностную энергию малых частиц были предприняты на основании экспериментальных результатов по изменению периода их кристаллической решетки. Согласно многочисленным данным, имеющимся в настоящее время, обстоятельный обзор которых приведен, например, в монографии [4], период кристаллической решетки малых частиц несколько уменьшается с уменьшением их размера (это имеет место лишь в случае, когда эксперименты выполнены в условиях, минимизирующих влияние примесей). Рассмотрение многочисленных данных, приведенных в указанной монографии и ряде отдельных публикаций (например, [55]) показывает неоднозначность результатов и сложность их интерпретации. Одним из возможных объяснений является концепция сжатия частицы [7, 8] под действием давления Лапласа.

Авторы работы [55] электронографически исследовали анизотропию сжатия малых частиц Bi и Zn и, применив для анализа результатов концепцию лапласова давления, получили результаты по поверхностной энергии для различных граней малых час-

тиц Bi и Zn. По этим данным следует сделать несколько замечаний. Во-первых, полученные величины поверхностных энергий представляются завышенными. Так, например, для граней (100), (012) и (110) висмута получены значения  $\sigma$  соответственно 900, 1000 и 1400 мДж/м<sup>2</sup>. Это значительно превышает значение  $\sigma$  для жидкого висмута (380 мДж/м<sup>2</sup>) [15]. Примерно аналогичные расхождения в величинах  $\sigma$  получены и для частиц цинка. Во-вторых, анализ полученных авторами [55] результатов показал увеличение поверхностной энергии с уменьшением размеров частиц, причем с параметром  $\alpha \approx 0,5$  нм (Zn) и 4–5 нм (Bi). Эти данные противоречат рассмотренным выше теоретическим оценкам параметра  $\alpha$  как по знаку, так и по величине и в целом свидетельствуют о неправомерности применения концепции лапласова давления для объяснения эффекта уменьшения параметра решетки в малых частицах. Это подтверждается результатами, приведенными в обзоре по свойствам малых частиц [8], где доказана неприемлемость использования уравнения Лапласа для объяснения рассматриваемого явления. Этот результат объясняется тем, что для малых частиц давление Лапласа имеет смысл не реальной физической силы, а формальной величины, которая описывает влияние поверхностных атомов на химический потенциал частицы [8].

### 1.2.2. Размерный эффект при плавлении

В работах [32, 33] было впервые установлено, что поверхностная энергия для малых твердых частиц и ее температурная зависимость в широком температурном интервале может быть оценена на основании экспериментальных данных по размерной зависимости их температуры плавления. Таким путем получены данные по поверхностной энергии и ее температурной зависимости для индия и олова. Появившиеся значительно позднее более полные и точные результаты по размерному эффекту при плав-



лении для ряда других металлов позволили определить их поверхностную энергию в кристаллическом состоянии в широком температурном интервале и сделать ряд обобщений о поверхностных характеристиках наночастиц (эти результаты подробно рассматриваются в 7 главе).

### **1.2.3. Смачивание в высокодисперсных системах**

Смачивание жидкостью твердых поверхностей, а также растекание жидкости по твердой поверхности как одно из проявлений взаимодействия твердой и жидкой фаз, находится в ряду универсальных явлений природы и охватывает самые различные стороны как природных, так и технологических процессов. Несмотря на весьма давнюю историю развития экспериментальных и теоретических исследований в этой обширной области, интерес к изучению смачивания непрерывно возрастает, и, несомненно, стимулируют его в первую очередь именно практические задачи. В то же время эти процессы к настоящему времени недостаточно понятны. Это определено тем, что все межфазные эффекты необычайно чувствительны как к примесям, так и физико-химическому состоянию твердой поверхности. Следует учитывать также то, что межфазную поверхность твердое тело – жидкость на микроскопическом уровне исследовать значительно сложнее, чем поверхность конденсированной фазы в вакууме или газовой среде. В первую очередь, это связано с тем, что для межфазных поверхностей твердое тело – жидкость применение большинства существующих экспериментальных методов крайне ограничено, а, в частности, весь мощный комплекс методов, основанных на использовании электронных пучков (электронная микроскопия, электронография, различные виды спектроскопии и т. д.), вообще неприменим.

В отношении теоретических исследований смачивания практически после пионерской работы Юнга–Лапласа фундамен-

тальные проблемы капиллярности не получили дальнейшего развития. Среди нерешенных проблем и актуальных задач теории капиллярных явлений, согласно мнению лауреата Нобелевской премии П. Ж. де Жена [56], являются следующие. Это процессы, связанные с отклонением от термодинамического равновесия (гистерезис смачивания и режим растекания капли, когда ее конечное состояние является не мономолекулярным слоем, а пленкой большой толщины), это процессы перехода от «полного смачивания» к «неполному смачиванию», это и вопросы различий в характере смачивания поверхностей простыми жидкостями и сложными полимерами. Наконец, нерешенной в полной мере является задача о равновесной форме и растекании малой капли по гладкой твердой поверхности. Последнее обстоятельство необыкновенно актуально для физикохимии дисперсных и высокодисперсных систем, в частности, для конденсированных пленок, для разработок технологий пропитки пористых материалов высокой дисперсности и создания композиционных материалов с использованием дисперсных элементов и т.д. Поскольку такие системы являются объектом исследований в настоящей работе, то эти аспекты следует рассмотреть подробнее.

Мерой смачивания в системе твердое тело – жидкость является величина краевого угла, определяемого через поверхностные энергии контактирующих фаз классическим уравнением Юнга–Лапласа [13]

$$\cos \theta = (\sigma_u - \sigma_{lu}) / \sigma_l, \quad (1.9)$$

где  $\theta$  – краевой угол смачивания,  $\sigma_u$ ,  $\sigma_l$  и  $\sigma_{lu}$  – поверхностные энергии твердой фазы, жидкости и межфазной границы твердое – жидкое соответственно.

Уравнение (1.9) является основным в теории смачивания, растекания и адгезионных процессов. Из (1.9) следует, что иссле-

дование смачивания позволяет установить соотношение между величинами поверхностной и межфазной энергии контактирующих фаз и поэтому является одним из источников информации о величинах поверхностной энергии [13, 15, 56–58]. Применительно к высокодисперсным материалам следует ожидать, что зависимость поверхностной энергии от размера любой из контактирующих фаз должна проявиться через соотношение типа (1.4). Здесь могут иметь место два основных предельных варианта: микрокапли на массивной подложке и массивные капли на тонких пленках или на поверхности каким-либо иным способом организованных ультрадисперсных сред. В соответствии с этим, при исследовании смачивания в высокодисперсных системах, кроме чисто практических результатов, связанных с возможностью управления контактным взаимодействием фаз, предоставляется возможность получить информацию либо о поверхностной энергии малых частиц, либо тонких пленок. Такие исследования были проведены в течение последнего времени, и их результаты подробно рассматриваются в соответствующих главах настоящей книги (см. главы 3–6), посвященных различным аспектам смачивания в островковых конденсированных пленках различных веществ и различной степени дисперсности.

#### **1.2.4. Испарение малых частиц**

К разряду важных капиллярных явлений относятся процессы испарения жидкостей. Эта проблема в целом, безусловно, имеет глобальный характер. Теоретически процессы испарения описываются в рамках молекулярно-кинетической теории (см. главу 2). Известно, что испарение с искривленной поверхности происходит быстрее, чем с плоской. Это явление описывается так называемым уравнением Кельвина (2.2), в которое кроме радиуса кривизны поверхности (т. е. характерного размера частицы) в качестве параметра также входит поверхностная энергия испа-

ряющегося вещества. Таким образом, использование уравнения Кельвина представляется перспективным для определения поверхностной энергии малых частиц по результатам исследований процесса их испарения.

Проверке уравнения Кельвина посвящено огромное количество работ (см., например, монографию [13]), которые показали, что уравнение Кельвина (2.2) хорошо описывает поведение жидкостей в капиллярах микронных диаметров, и это очень важно, так как именно такие размеры имеют капилляры в живых организмах. Однако применительно к частицам размером менее 100 нм такие исследования стали возможны лишь с развитием техники электронной микроскопии. Первым подобным исследованием явилось изучение испарения частиц серебра размером около 100 нм на кварцевых подложках [59], но оцененные по этим данным величины поверхностной энергии частиц серебра  $\sigma \approx 6,0 \text{ Дж/м}^2$  свидетельствуют лишь о качественном характере этих экспериментов.

Количественные результаты по кинетике испарения частиц с размером менее 100 нм получены в работах [27, 28], авторы которых электронно-микроскопически исследовали испарение жидких частиц свинца (15–20 нм) и кристаллических частиц золота (20–30 нм), находящихся на углеродных подложках. Экспериментальные данные этих работ хорошо удовлетворяют соотношениям молекулярно-кинетической теории, в том числе и уравнению Кельвина при величинах поверхностных энергий, близких к литературным данным при соответствующих температурах. Эти результаты доказали принципиальную возможность определения поверхностных энергий малых частиц из экспериментов по кинетике их испарения [60, 61, 62].

В работах [27, 28] эта методика использована для изучения испарения малых частиц Au в жидком и кристаллическом со-

стоянии. Обнаруженное резкое различие в скоростях испарения жидких и кристаллических частиц позволило использовать эту методику для регистрации момента плавления частиц по излому зависимостей « $dR/dt - R$ ». Полученные данные по зависимости температуры плавления от размеров частиц для золота хорошо коррелируют с аналогичными результатами, установленными электронографической методикой регистрации момента плавления [63]. В то же время согласно [28] для частиц серебра и свинца изменение скоростей испарения при переходе из твердого состояния в жидкое не обнаружено. Анализа этого противоречия авторы, к сожалению, не приводят. Следует отметить, что в вышеупомянутых работах [27, 28] образцы до температур испарения частиц нагревались специальной приставкой, а температура измерялась массивной (по сравнению с образцом) термопарой, которая вследствие инерционности не позволяет установить возможные локальные изменения температуры подложки, связанные с нагревом электронным пучком. В дальнейшем методика исследования кинетики испарения наночастиц была усовершенствована. Подробно результаты определения поверхностной энергии малых частиц по испарению островковых пленок непосредственно в электронном микроскопе рассматриваются в следующей главе.

## **Выводы**

Таким образом, рассмотренные теоретические исследования в рамках термодинамических представлений указывают на существование размерной зависимости поверхностной энергии в нанодисперсных системах, однако не дают возможности определить характер (возрастание или понижение с уменьшением размера) этой зависимости. Для определения конкретного вида зависимости  $\sigma(R)$  необходимо использовать модельные

представления о структуре переходного слоя для реальных систем или экспериментальные результаты. В соответствии с оценками, выполненными различными методами, зависимость  $\sigma(R)$ , или  $\sigma(t)$  должна проявляться как монотонное уменьшение ее с уменьшением размера, начиная с  $R < 20$  нм для частиц и  $t < 5$  нм для тонких пленок.

Из рассмотрения поверхностной энергии малых частиц в рамках микроскопической модели следует, что она уменьшается с повышением температуры, и это уменьшение тем сильнее, чем меньше размер частицы. Этот вывод находится в согласии с существующими представлениями и с имеющимися экспериментальными данными по зависимости их поверхностной энергии от характерного размера и температуры.

## Глава 2 **Определение поверхностной энергии малых частиц по их испарению в вакууме**

### **2.1. In situ исследования кинетики испарения островковых пленок металлов**

Как было отмечено выше, поверхностную энергию малых частиц можно определить по кинетике их испарения в вакууме при постоянной температуре. Впервые на эту возможность было указано в работе [28]. Ниже, в соответствии с результатами цикла работ, посвященных исследованию испарения островковых пленок металлов непосредственно в электронном микроскопе [9, 51, 61, 64, 65, 66], рассматривается экспериментальный метод определения поверхностной энергии малых частиц, а также полученные с его применением данные по поверхностным энергиям малых частиц висмута, свинца и золота в интервале размеров (20–100) нм.

Метод основан на электронно-микроскопическом исследовании кинетики испарения малых частиц в вакууме при постоянной температуре и применим как для жидких, так и для кристаллических частиц однокомпонентных материалов [51, 61, 62, 64]. Предпосылки и основания для этого состоят в следующем.

В рамках молекулярно-кинетической теории скорость испарения по массе ( $M$ ) с единицы свободной поверхности тела в ва-

кууме при постоянной температуре определяется уравнением Ленгмюра [67]:

$$\frac{dM}{dt} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P(T), \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса атома (молекулы),

$k$  – постоянная Больцмана,

$P$  – давление насыщенного пара над поверхностью испарения при температуре  $T$ .

Для сферической частицы радиуса  $R$  давление насыщенного пара  $P(T, R)$  выражается через давление пара над плоской поверхностью  $P_\infty$  следующим образом (с учетом размерной зависимости  $\sigma(R)$  в виде (1.4))

$$P(T, R) = P_\infty(T) \exp \left( \frac{2V_a}{kT} \frac{\sigma_\infty(1 - \alpha/R)}{R} \right). \quad (2.2)$$

Здесь  $V_a$  – атомный объем.

В литературе соотношение (2.2) известно как уравнение Кельвина (см. [13]). Соответственно с учетом (2.2) скорость испарения с единицы поверхности сферической частицы радиуса  $R$  при постоянной температуре будет равна

$$\frac{dM}{dt} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P_\infty(T) \exp \left( \frac{2V_a}{kT} \frac{\sigma}{R} \right). \quad (2.3)$$

Экспериментально при исследовании испарения ансамбля сферических частиц на подложке удобнее измерять не величину изменения их массы  $dM/dt$ , а зависимость радиуса частиц от времени их испарения  $t$  в вакууме при постоянной температуре. Из зависимости  $R$  от  $t$  можно определить скорость изменения радиуса частицы  $dR/dt$  при различных  $R$  и, следовательно, найти  $\sigma$ . Соответственно, в этом случае следует воспользоваться соотношением, которое следует из (2.3) [51, 62, 64]:



$$\left| \frac{dR}{dt} \right| = \frac{1}{\rho} \frac{dM}{dt} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P_{\infty} \exp \left( \frac{2V_a}{kT} \frac{\sigma}{R} \right), \quad (2.4)$$

или 
$$\ln \left| \frac{dR}{dt} \right| = \ln A + \frac{B\sigma}{R}, \quad (2.5)$$

где величины  $A$  и  $B$  имеют вид:

$$A = (dr/dt)_{r \rightarrow \infty} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P_{\infty}(T) \quad (2.6)$$

и 
$$B = \frac{2V_a}{kT}. \quad (2.7)$$

Для однокомпонентных кристаллических частиц с равновесной огранкой выражения для скорости испарения могут быть записаны аналогично, но с учетом анизотропии поверхностной энергии граней и соотношения Вульфа для кристалла равновесной формы [13, 27, 28]. Из соотношений (2.4–2.6) следует, что, зная величину скорости испарения  $dR/dt$  при температуре  $T$  для частицы радиуса  $R$  при известном равновесном давлении пара  $P_{\infty}(T)$ , можно определить ее поверхностную энергию  $\sigma$ . Для этого необходимо измерить  $dR/dt$  и, представив экспериментальные данные в координатах « $\ln|dR/dt| - 1/R$ », найти поверхностную энергию  $\sigma$  без каких-либо дополнительных допущений.

В описываемых работах для экспериментальной реализации метода определения поверхностной энергии частиц по кинетике их испарения в вакууме использовалась электронно-микроскопическая методика, которая впервые была экспериментально реализована для микрочастиц свинца на пленках аморфного кремния [61, 64], а в более поздней работе [62] использована для микрочастиц золота и висмута на пленках аморфного углерода. Эта методика заключалась в следующем.

Рассмотрим объект, состоящий из набора частиц различного размера. Реальным приближением такой системы является островковая пленка на химически нейтральной и несмачиваемой подложке. Пленка в микроскопе нагревается электронным пучком, а температура и, соответственно, скорость испарения частиц регулируются его интенсивностью (например, изменением тока в линзе первого конденсора). Скорость испарения частиц  $\Delta R/\Delta t$  определяется из анализа серий последовательных электронно-микроскопических снимков, полученных через фиксированные временные интервалы.

Островковые пленки препарировались конденсацией металлов в вакууме  $10^{-5}$  Па на аморфные углеродные или кремниевые пленки толщиной 20–30 нм, помещенные на медные (либо никелевые для Au) сеточки. Пленки-подложки предварительно готовились также вакуумной конденсацией на свежие сколы щелочно-галогенидных монокристаллов и затем вылавливались в воде. Температура подложек при конденсации исследуемых металлов выбиралась такой, чтобы обеспечить механизм конденсации пар – жидкость.

Выбор пар частица – подложка (в работах исследовались системы Bi, Au на аморфном углероде и Pb на аморфном кремнии) был обусловлен в основном методическими соображениями, сводящимися к следующему. Во-первых, подложки должны быть химически инертны к частицам в исследуемых интервалах температур. Во-вторых, краевые углы смачивания  $\theta$  для микрокапель на соответствующих подложках должны быть не менее  $130\text{--}140^\circ$ , поскольку согласно [68, 69, 70] частицы на таких подложках в достаточном приближении можно рассматривать как свободные. Следует учесть также то обстоятельство, что для этих контактных пар имеются подробные данные по размерным эффектам плавления и смачивания [68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76].

Для микрокапель золота выбор подложки был обусловлен также тем, что углеродные пленки сохраняют достаточную механическую прочность и сплошность при температурах выше 1200 К. На рис. 2.1 приведены характерные серии микроснимков островковых пленок Вi, которые иллюстрируют последовательные стадии испарения микрочастиц с поверхностей пленок непосредственно при наблюдении их в электронном микроскопе (методика *in situ*).

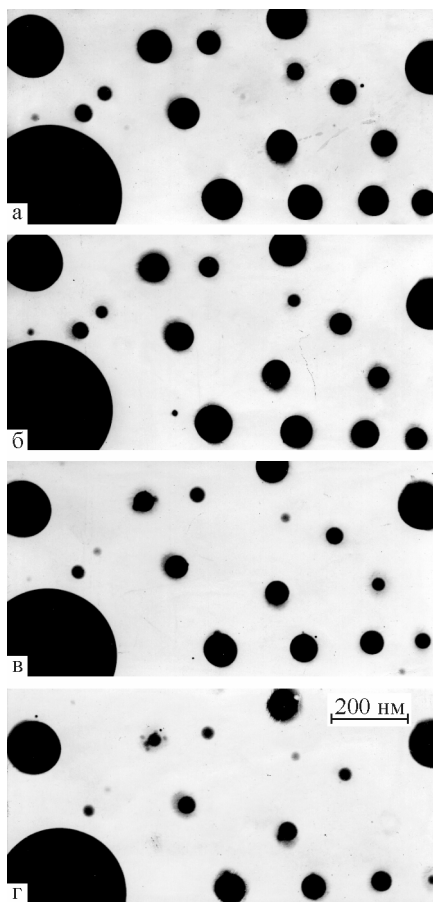


Рис. 2.1. Электронно-микроскопические снимки последовательных стадий испарения островковых пленок висмута с поверхности пленок аморфного углерода с интервалом 10 с

Размер частиц на микроснимках и его изменение в процессе их испарения определялись методом фотометрирования [77] (см. главу 3).

Эксперименты по испарению частиц в островковых пленках выполнялись в электронных микроскопах ЭМ-200 и ЭМВ-100БР при ускоряющих напряжениях 150 и 100 кВ. Нагрев пленок до температур их испарения осуществлялся электронным пучком, при этом температура и, соответственно, скорость испарения частиц регулировались его интенсивностью.

На рис. 2.2(а, б) представлены данные, полученные при исследовании испарения частиц в островковых пленках свинца и золота в координатах « $R - t$ », по которым определялись величины  $\Delta R$  для частиц различного размера по двум последовательным микроснимкам (см., например, рис. 2.1).

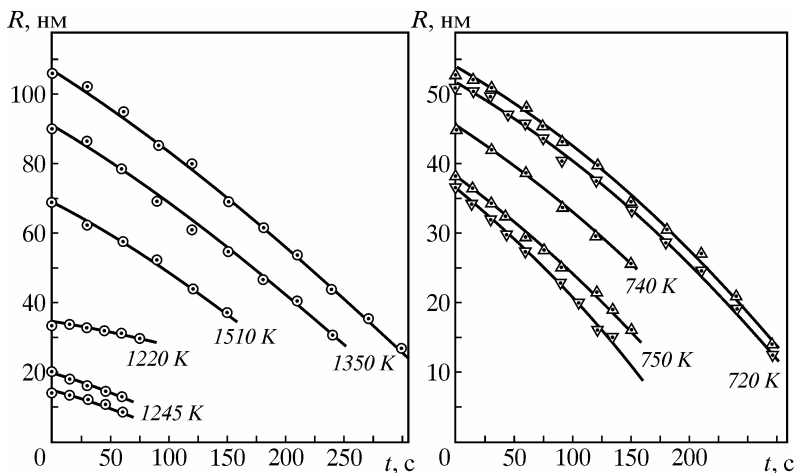


Рис. 2.2. Изменение размера частиц при их испарении в вакууме при постоянной температуре: *Аи* на аморфной углеродной подложке (*а*), *Pb* на аморфной *Si* подложке (*б*) (температуры указаны на графиках)

В соответствии с этими данными, на рис. 2.3(а, б) в координатах « $\ln|\Delta R/\Delta t| - 1/R$ » приведены зависимости  $\Delta R(t)$  для ансамблей частиц в островковых пленках свинца (интервал размеров

15–60 нм при  $T \approx 740$  К) и золота (интервал размеров 20–100 нм при  $T \approx 1240$  К). Как видно, эти зависимости можно с достаточной точностью аппроксимировать линейной зависимостью, что дает возможность по их углу наклона, естественно после соответствующего усреднения методом наименьших квадратов, определить в соответствии с соотношениями (2.4)–(2.6) величины поверхностных энергий для частиц различного размера.

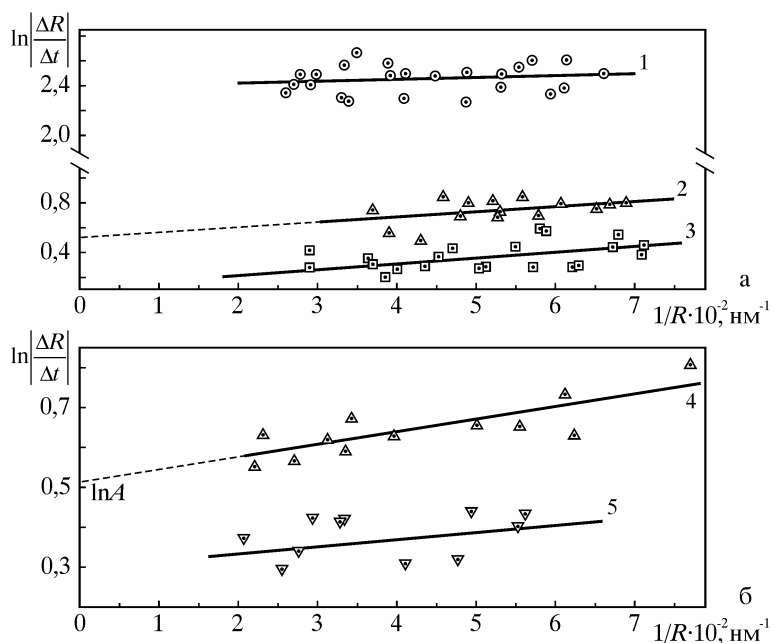


Рис. 2.3. Зависимости скоростей испарения микрочастиц Au (а) и Pb (б) от их обратного размера (зависимости 1–5 соответствуют различным сериям микроснимков и температурам испарения частиц: 1– 1260 К, 2 – 1245 К, 3 – 1310 К, 4 – 720 К, 5 – 740 К)

Для частиц свинца и висмута температуры испарения были выше температур плавления, а для пленок золота получены данные по скоростям их испарения как в жидком, так и в кристаллическом состояниях.

Здесь следует возвратиться к вопросу об определении температуры частиц, испаряющихся под воздействием электронного пучка. Прежде всего, необходимо сделать несколько замечаний общего характера по определению температуры объекта при электронно-микроскопическом наблюдении по методике *in situ*. Электронно-микроскопическое изображение объекта наблюдения является результатом сложного физического (иногда и химического) взаимодействия электронного пучка с объектом. В результате этого взаимодействия возникают так называемые «артефакты», т. е. особенности изображения, обусловленные не собственно структурой и свойствами объекта, а методикой его препарирования и условиями съемки. К ним относятся: деформация объекта, радиационные повреждения, а также различные эффекты, обусловленные нагревом объекта электронным пучком в результате неупругого рассеяния электронов. Последний фактор очень сложно учесть, но он затрудняет количественную и даже качественную оценку результатов наблюдений. Температура объекта, зачастую полностью определяющая его свойства и состояние, под действием электронного пучка иногда может изменяться на сотни градусов [78]. Трудности оценок температуры объектов под воздействием электронного пучка в значительной мере определены неравномерностью его плотности в центре и на периферии, а также неодинаковыми условиями теплоотвода в различных точках объекта. В работе [78] распределение температуры и ее величина определялись по плотности электронного пучка в предположении преобладающей роли теплопроводности в отводе тепла с объекта. Существенным недостатком этого метода является необходимость проведения тщательной калибровки для каждого конкретного образца. Не спасает положения и использование специальных приставок для нагрева образцов непосредственно в колонне микроскопа, поскольку действие ука-

занных выше факторов остается в силе, но добавляются сложности с существенным уменьшением разрешения в результате температурного дрейфа объекта. Авторы работы [28] определяли температуру плавления частиц термопарой, расположенной непосредственно на сетке образца. Но этот метод также требовал сложной калибровки с учетом локального нагрева пленок электронным пучком и различных эффектов систематического характера, причем отдельно для каждого исследуемого металла (в принципе калибровки требует конкретный объект пленка – подложка, т. к. распределение температуры и ее величина зависят также от толщины и свойств подложки). Авторы работы [28] определили точность измерений температуры  $\pm 8$  К.

Перечисленные выше факторы были учтены при разработке нового метода определения температуры объекта, нагреваемого непосредственно электронным пучком. Метод основан на измерении свойств объекта, которые зависят от его температуры, и в данном случае этим параметром была скорость испарения микрочастиц, нагреваемых электронным пучком. Действительно, следуя выражению (2.6), можно по экспериментальным данным определить температуру объекта. Для этих целей выражение (2.6) необходимо представить в виде [51, 64, 62]

$$\lg P_{\infty}(T) = \lg C + \frac{1}{2} \lg T, \quad (2.8)$$

$$\text{где } C = \rho \left( \frac{2\pi k}{m} \right)^{1/2} (dR/dt)_{R \rightarrow \infty}.$$

Для функции  $P_{\infty}(T)$  имеются табличные данные, например [79, 80], а величина  $(dR/dt)_{R \rightarrow \infty}$  определяется экспериментально из данных по изменению радиуса частиц в процессе их испарения, представленных в соответствии с (2.5, 2.6) в координатах « $\ln|\Delta R/\Delta t| - 1/R$ » (рис. 2.3). В этом случае уравнение (2.8) можно решить графически относительно  $T$  и, таким образом, опреде-

лить температуру объекта наблюдения непосредственно в электронном микроскопе. Описанная методика была использована для определения температур испарения малых частиц в островковых пленках Bi, Pb и Au.

На рис. 2.4 показаны примеры графического решения уравнения (2.8) по данным кинетики испарения частиц Au и Pb: видно, что точке пересечения зависимостей  $\lg P_{\infty}(T)$  и  $\lg C + \frac{1}{2} \lg T$  соответствует искомая температура испарения ансамбля малых частиц. Представляется, что эта методика свободна от перечисленных выше сложностей определения температуры частиц в процессе электронно-микроскопического наблюдения и не требует специальной калибровки.

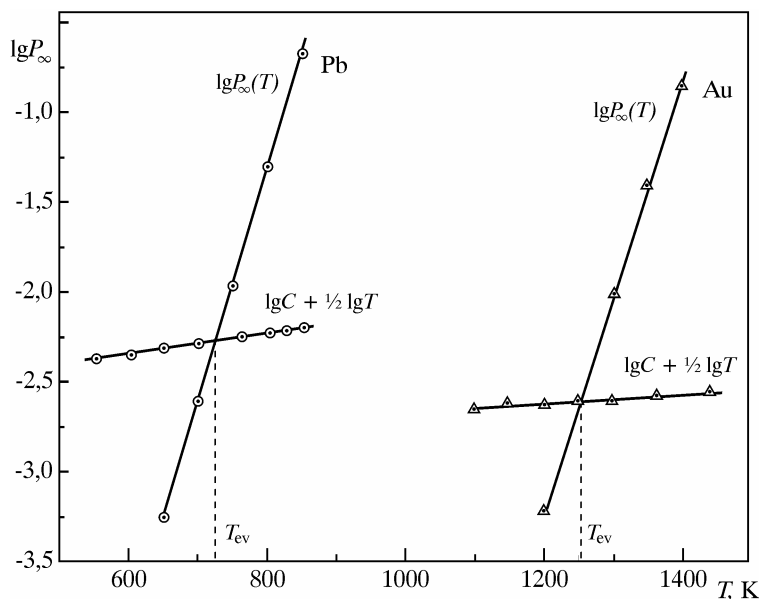


Рис. 2.4. К определению температуры объекта при нагреве электронным пучком в электронном микроскопе: графическое решение уравнения (2.6) по данным испарения частиц Pb и Au

Полученные в результате описанных экспериментов величины поверхностных энергий  $\sigma$  для Au, Pb и Bi представлены



в табл. 2.1, где приведены также имеющиеся в литературе данные по величинам  $\sigma$  при близких температурах. Сравнение величин поверхностных энергий, найденных по кинетике испарения малых частиц (размеры более 30 нм) в вакууме, с данными для массивных образцов, которые определены другими экспериментальными методами (например, метод большой капли – [57], метод многофазного равновесия при высоких температурах [81, 82], кинетика испарения – [83], метод нулевой ползучести [84–86]), показывает в целом их удовлетворительное согласие.

Таблица 2.1

**Сравнение величин поверхностной энергии  
для микрочастиц ( $R > 10$  нм) Au, Pb и Bi**

Металл	Кинетика испарения [64, 62]		Литературные данные	
	Т, К	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	Т, К	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
Au	1245	1410±120	1250	1450±120 [84]
			1233	1680±100 [84]
			1253	1280 [84]
	1260	1430	1354±50	1270 [82]
	1310	1320±100	1297	1137 [28]
			1306	1300±80 [85]
	1350	1230±100	1348	1135 [28]
			1350	1290±80 [28]
Pb	1510	1160	1356	1363 [86]
			1390	1400±100 [84]
	670	385	682	560 [86]
	720	484	735	438 [27]
	740	452	730	439 [27]
Bi	750	450	748	436 [27]
	770	447		
	650	386	482	500 [86]

Необходимо отметить, что среди известных экспериментальных методов определения поверхностной энергии твердых

тел наибольшее применение получил метод высокотемпературной ползучести [87, 88], но он ограничен весьма узким интервалом предплавильных температур и дает погрешность в интервале 10–20 %. Рассматриваемый метод определения поверхностной энергии по кинетике испарения малых частиц в вакууме применим в значительно более широком температурном интервале и, что очень существенно, позволяет непосредственно определять поверхностную энергию малых частиц.

Необходимо отметить, что результаты рассматриваемых работ [51, 61, 64, 65, 66] ограничены размерами ( $R > 20$  нм), когда отличие поверхностной энергии малых частиц от значений для массивных образцов практически не обнаруживается (например, согласно оценкам поверхностной энергии по измерению параметра решетки малых частиц [55]). Об этом свидетельствует также линейность зависимостей  $\ln|\Delta R/\Delta t| = f(1/R)$  (рис. 2.3). Ниже, в следующем параграфе, будут рассмотрены результаты исследований, которые позволили сделать независимые экспериментальные оценки зависимости поверхностной энергии малых частиц от их размера.

## **2.2. Размерная зависимость поверхностной энергии наночастиц**

Анализ теоретических исследований, приведенный в главе 1, однозначно указывает на существование размерной зависимости поверхностной энергии в нанодисперсных системах. В соответствии с оценками, выполненными различными методами, зависимость  $\sigma(R)$ , или  $\sigma(t)$  должна проявляться как монотонное уменьшение ее с уменьшением размера, начиная с  $R < 20$  нм для частиц и  $t < 5$  нм.

Теперь следует проанализировать возможности непосредственного определения параметра  $\alpha$  (см. соотношение (1.4)),

которые основаны на использовании результатов различных экспериментов для наночастиц. В предыдущем параграфе показано, что из экспериментальных данных по кинетике испарения малых частиц в вакууме можно непосредственно определить их поверхностную энергию. В табл. 2.1 приведены результаты таких экспериментов для наночастиц размером более 20 нм. В работах [27, 28] исследовалась кинетика испарения наночастиц Pb и Au размером менее 20 нм как в жидком, так и в кристаллическом состоянии. Авторы указанных работ использовали эти результаты для проверки применимости уравнения Кельвина (2.2) и оценок величин  $\sigma$  при температурах наблюдения испарения частиц. Эти данные также представлены в табл. 2.1. Анализ зависимости скоростей испарения частиц от их размера авторами [27, 28] не проводился, а поверхностные энергии частиц по этим данным авторами оценивались как подгоночные параметры для согласования эксперимента с соотношением (2.4). Впервые подобный анализ был предложен авторами работы [60] и было показано, что для частиц размером менее 10 нм их поверхностная энергия уменьшается. Однако рассмотрение результатов последней работы показывает, что они имеют лишь качественный характер.

В связи с этим в работе [62] проведен детальный анализ результатов по кинетике испарения частиц золота и свинца с поверхности аморфного углерода по данным [27, 28]. На рис. 2.5а приведены в качестве примера зависимости  $R(T)$  для частиц свинца при различных температурах, а на рис. 2.5б – эти же зависимости, но в координатах « $\ln|dR/dt| - 1/R$ ». Как видно, при размерах частиц менее 10 нм наблюдается значительное отклонение зависимости  $\ln|dR/dt| = f(1/R)$  от линейности, что в соответствии с соотношениями (2.4)–(2.6) свидетельствует о размерной зависимости поверхностной энергии наночастиц.

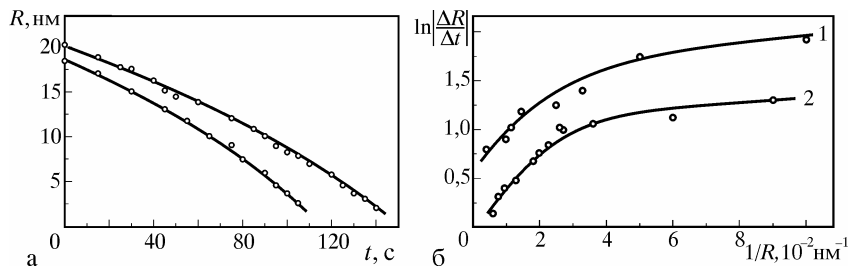


Рис. 2.5. Зависимость скорости испарения частиц Pb от размера в координатах « $R - t$ » [27] (а) и « $\ln|\Delta R/\Delta t| - 1/R$ » (б) (кривые 1, 2 соответствуют частицам различного начального размера) при  $T=720$  К (расчет по данным [27])

С использованием этих данных по схеме, описанной выше (см. подраздел 2.1), были рассчитаны величины поверхностных энергий  $\sigma$  для микрочастиц золота и свинца в интервале размеров 5–20 нм в функции их размера. Полученные результаты приведены на рис. 2.6 (кривая 2), где также представлены (кривая 1) данные расчета зависимости  $\sigma(R)$  для микрочастиц Pb по уравнению Толмена (1.4) с параметром  $\alpha=0,29$  нм, величина которого определяется из предложенного в работах [36, 39] эмпирического соотношения:  $\alpha \approx 0,916 \cdot V_a^{1/3}$ .

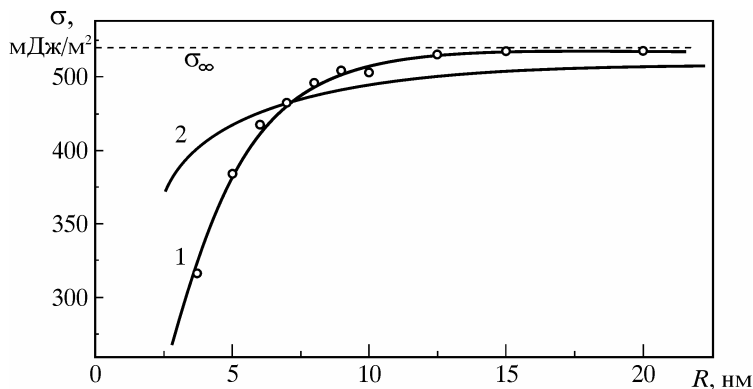


Рис. 2.6. Зависимость поверхностной энергии от размера частиц Pb (кривая 1 – по кинетике испарения частиц, 2 – расчет по уравнению Толмена (1.4) при  $\alpha = 0,29$  нм)

Из сравнения этих зависимостей следует качественно одинаковый результат, т. е. поверхностная энергия малых частиц уменьшается с уменьшением их размеров, но зависимость  $\sigma(R)$ , найденная из экспериментов по кинетике испарения наночастиц, выражена сильнее.

На рис. 2.7 представлены результаты расчетов величин поверхностной энергии наночастиц свинца и золота при различных температурах (кривые 2, 3, 5), которые получены в работе [66] с использованием данных исследования кинетики испарения частиц, приведенных в работах [27, 28].

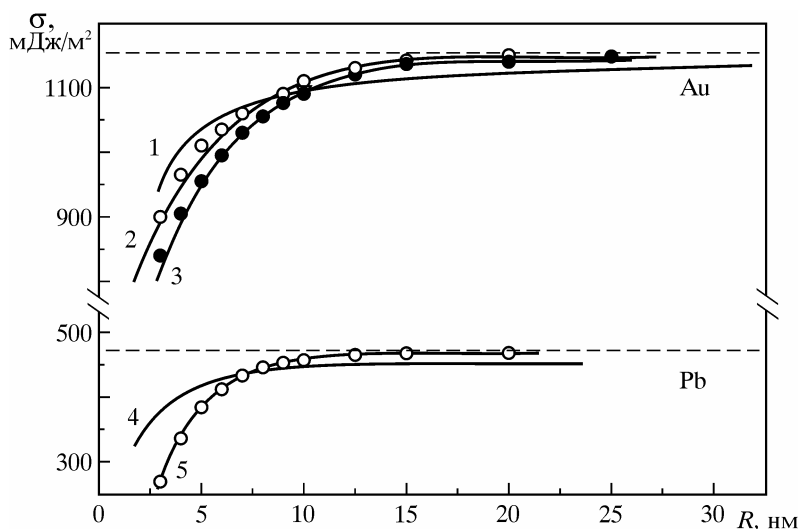


Рис. 2.7. Зависимость поверхностной энергии от размера микрочастиц: Au (1 – расчет по уравнению Толмена при  $\alpha = 0,24$  нм и 2, 3 – по данным испарения микрочастиц соответственно при  $T = 1348$  К и  $T = 1316$  К); Pb (4 – расчет по уравнению Толмена при  $\alpha = 0,29$  нм, 5 – данные по испарению микрочастиц при  $T = 735$  К)

Если представить эти данные в координатах « $\sigma - 1/R$ », то оказывается, что они нелинейны, т. е. параметр  $\alpha$  не является постоянной величиной. Полученные зависимости  $\sigma(R)$  формально можно аппроксимировать выражением вида (1.2)

с учетом коэффициентов разложения в ряд по степеням  $1/R$  второго порядка. Но представляется, что физически более правильно использовать для этого соотношение (1.4), но с переменным значением параметра  $\alpha$ . В этом случае можно вычислить величины  $\alpha$  для частиц различного размера и, таким образом, получить зависимость  $\alpha(R)$ , которая приведена на рис. 2.8 (кривые 1, 2).

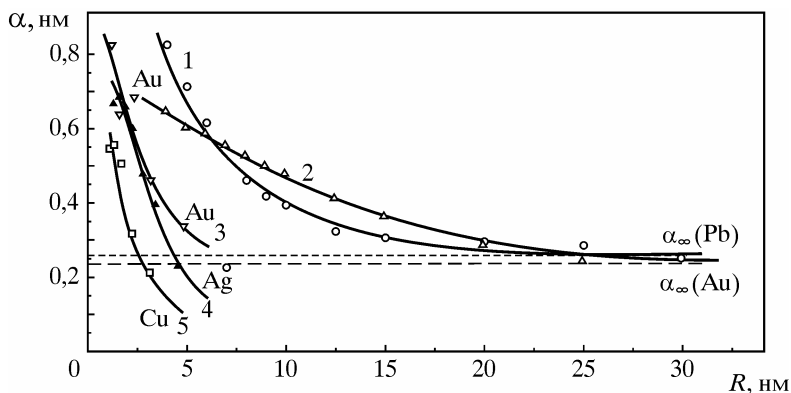


Рис. 2.8. Зависимость параметра  $\alpha$  от размера микрочастиц Au (1) и Pb (2) (кривые 3–5 – результаты оценок параметра  $\alpha$  по вакансионному механизму изменения периода решетки).

Параметр  $\alpha$  несколько увеличивается с уменьшением размеров наночастиц и при  $R \leq 4$  нм достигает значения примерно  $\alpha \approx 3\alpha_{\infty}$ . С учетом физического смысла параметра  $\alpha$  как ширины соответствующей межфазной границы следует вывод, что поверхностный слой наночастицы более «размыт» по сравнению с компактным материалом. Следует отметить, что при термодинамическом описании рассматриваемых свойств малых частиц нет возможности получить информацию о структуре поверхностного слоя микрочастицы. Для этого необходим микроскопический подход, например, развиваемый в работах [16, 17] с применением методов молекулярной динамики.

Полученный вывод, характеризующий особенности поверхности микрочастиц, точнее переходного слоя микрочастица – вакуум, не следует из термодинамического описания их поверхностных характеристик. Можно считать, что обнаруженные свойства микрочастиц указывают на то, что параметры, определяющие размерную зависимость поверхностной энергии (в данном случае параметр  $\alpha$ ), в свою очередь, также могут зависеть от размера. Область размеров частиц, когда возможно проявление этих эффектов, такова, что размеры микрофаз становятся сравнимыми с шириной переходного слоя между ними. Использование результатов и выводов указанных выше работ [16, 17] по исследованию физических свойств кластеров методами молекулярной динамики и сравнение их с данными работы [66] позволяет сделать некоторые обобщения о поверхностных свойствах микрочастиц.

Во-первых, согласно выводам автора работ [16, 17], для поверхностной энергии кластер является макроскопической системой, т. е. для него будет правомерным использование такого термодинамического понятия, как поверхностная энергия, и этот вывод подтверждается приведенными выше результатами. Во-вторых, динамика роста кластера при повышенных температурах такова, что последующий поверхностный слой начинает заполняться до того, как полностью закончится заполнение предыдущего. Это, в частности, должно приводить к тому, что концентрация вакансий в приповерхностном слое и на поверхности больше объемной, а значит для таких частиц ширина межфазной переходной зоны частица – собственный пар (т. е. параметр  $\alpha$ ) должна быть больше. Именно на это, как показано выше, указывают данные, полученные в настоящей работе (см. рис. 2.8).

Эти результаты качественно согласуются также с выводами работы [89], в которой в рамках теории двойного электростатического слоя вычислены величины поверхностной плотности для сферических наночастиц электролитов и показано, что разность поверхностной и объемной плотностей увеличивается с уменьшением размеров наночастиц. Это прямо свидетельствует о размерной зависимости поверхностной плотности атомов и, соответственно, о размытии ширины межфазной границы микрочастица – собственный пар.

Параметр  $\alpha$  может быть также оценен из независимых экспериментов следующим образом. Поскольку согласно выводам автора работы [8] концепция давления Лапласа неприменима для объяснения эффекта изменения параметра решетки в микрочастицах, то одним из возможных механизмов для объяснения размерной зависимости параметра решетки представляется вакансионный механизм. В рамках этого механизма изменение периода кристаллической решетки в малых частицах основано на учете увеличенной концентрации вакансий в малых частицах по сравнению со значением для массивных образцов. Так, согласно данным работ [90, 91], изменение периода решетки в малых частицах может быть описано выражением вида

$$\frac{\Delta a}{a_\infty} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{V_a} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \exp\left(\frac{3\sigma_\infty(1 - \alpha/R)V_a}{RkT}\right), \quad (2.9)$$

где  $a$  и  $a_\infty$  – период решетки малой частицы радиуса  $R$  и массивного образца соответственно,

$\Delta V_v$  – изменение объема при образовании вакансии,

$\exp(\Delta S/k)$  – множитель, связанный с изменением колебательной энтропии при образовании вакансии,

$E_f$  – энергия образования вакансии.



Из (2.9) получается выражение для параметра  $\alpha$ :

$$\alpha = R - \frac{\ln\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right) - A}{B} R^2, \quad (2.10)$$

где  $A = \ln\left(\frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{V_a} \exp\left(\frac{S}{k}\right)\right) + \frac{E_f}{kT}$ ,  $B = \frac{3\sigma_\infty V_a}{kT}$ .

Из последнего соотношения следует, что, имея данные по изменению параметра решетки для малых частиц, также можно оценить параметр  $\alpha$  для частиц различного размера. Указанные расчеты были выполнены для Ag, Au и Cu с использованием экспериментальных данных по изменению периода решетки в малых частицах указанных металлов  $\Delta a/a_\infty$  [90, 91]. Поскольку согласно результатам последних работ размерное уменьшение периода решетки обусловлено преимущественно поверхностными и приповерхностными вакансиями с соответствующими энергиями образования, то при расчетах использовались значения энергии образования вакансий  $E_f = 0,3$  эВ, 0,32 эВ, 0,26 эВ для Au, Ag, Cu соответственно. Результаты выполненных оценок также приведены на рис. 2.8 (кривые 3–5), из которого видно, что по данным изменения периода решетки параметр  $\alpha$  также монотонно увеличивается с уменьшением размера частиц вплоть до размеров  $\approx 1,5$  нм. Этот размер, как следует из результатов работ [16, 17], близок к критическому, и соответствует, вероятно, границе малая частица – кластер, и ниже этого размера указанный подход, вероятно, неприменим.

Анализ приведенных результатов по размерной зависимости поверхностной энергии наночастиц дает возможность получить также сведения об изменении с размером энергии межфазной границы микрокапля – подложка. Для этого следует воспользоваться данными по размерному эффекту при смачива-

нии для систем типа микрокапля – подложка, которые детально будут рассмотрены ниже, в главе 4. Согласно приведенным там данным, краевой угол смачивания  $\theta$  уменьшается для микрокапель размером менее 30 нм, а зависимость  $\theta(R)$  аппроксимируется выражением (4.17). Параметр  $\gamma$  согласно результатам исследований размерного эффекта при смачивании в первом приближении оказывается постоянной величиной и равен 0,918 нм (Au) и 1,156 нм (Pb) (табл. 4.1). Это дает возможность, используя соотношения (4.17) и (4.18) и зависимость  $\alpha(R)$  (рис. 2.8), оценить параметр  $\beta$  для микрокапель Au и Pb как функцию размера частиц. Полученные данные приведены на рис. 2.9, из которого следует, что параметр  $\beta$  несколько увеличивается с ростом размера частиц, выходя на постоянное значение при размерах более 30 нм [66, 70].

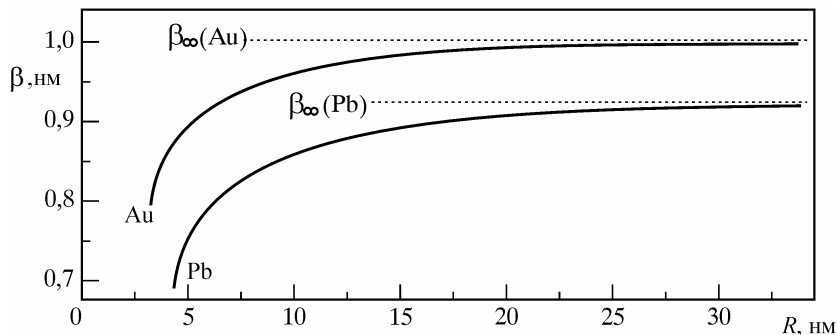


Рис. 2.9. Зависимость параметра  $\beta$  от размера жидких микрочастиц Au и Pb на аморфных углеродных пленках

Этот результат представляется естественным, поскольку для «больших» частиц ширина примыкающего к периметру смачивания кольцевого слоя с энергией взаимодействия атомов, отличающейся от своего объемного значения, должна быть постоянной величиной. Уменьшение параметра  $\beta$  для микрочастиц обусловлено, вероятно, отличием их собственной поверхностной энергии  $\sigma_l$  от своего объемного значения  $\sigma_\infty$ . Зная зависимость

$\beta(R)$ , можно теперь по соотношению (4.4) определить межфазную энергию границы микрочастица – подложка  $\sigma_{lu}$  в функции размера частиц.

Полученные данные для микрокапель свинца и золота представлены на рис. 2.10, из которого следует, что межфазная энергия микрокапля – подложка  $\sigma_{lu}$ , равно как и поверхностная энергия микрокапли  $\sigma_l$ , уменьшается с уменьшением размера частиц. Этот размерный эффект становится заметным при размерах частиц менее 25–30 нм.

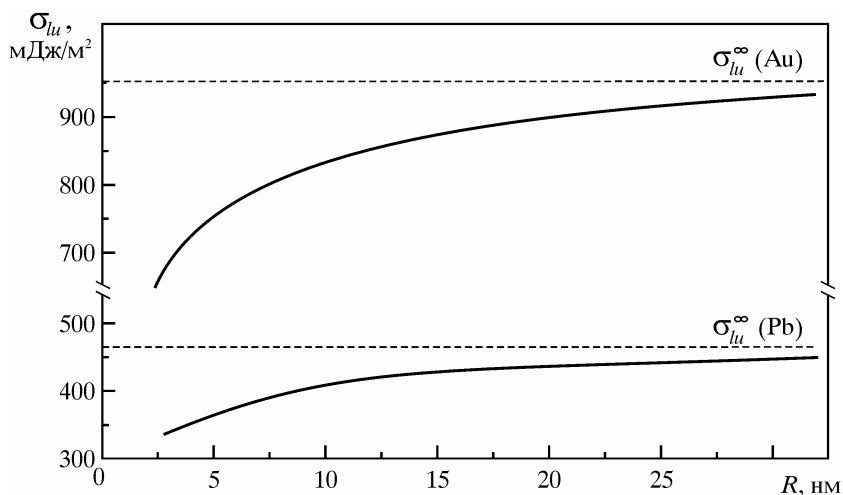


Рис. 2.10. Зависимость межфазной энергии микрочастица – подложка от размера жидких микрочастиц Au и Pb на пленках аморфного углерода

В заключение следует провести сравнение размерных зависимостей  $\sigma_l(R)$  и  $\sigma_{lu}(R)$  для микрочастиц Au и Pb, представив указанные зависимости в относительных координатах « $\sigma/\sigma_\infty - R$ ». Эти данные приведены на рис. 2.11, из которого видно, что указанные размерные зависимости оказываются практически тождественными. Такой результат, вероятно, является следствием изоморфности структуры этих металлов.

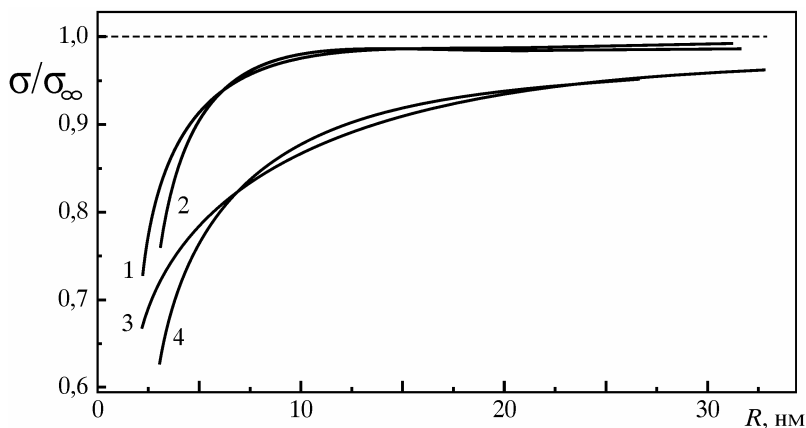


Рис. 2.11. Зависимости поверхностных энергий жидких микрокапель  $\sigma_l$  (1, 2) и межфазных энергий микрокапля – подложка  $\sigma_{lu}$  (3, 4) от размера микрокапель Au (1, 3) и Pb (2, 4)

Следует также отметить, что в соответствии с полученным оценками размерная зависимость поверхностной энергии собственно жидкой капли  $\sigma_l(R)$  становится заметной для наночастиц размером менее 10 нм, а зависимость межфазной энергии границы микрочастица – подложка  $\sigma_{lu}(R)$  от размера следует учитывать уже при размерах 20–25 нм; и в обоих случаях для микрочастиц размером 3–4 нм поверхностная энергия составляет 0,65–0,7 от объемной величины (см. рис. 2.11).

## Выводы

Экспериментальные исследования кинетики испарения малых частиц с поверхности несмачиваемых подложек в вакууме при постоянной температуре дают возможность не только определять собственно величины их поверхностных энергий, но и получать информацию об их поверхностной структуре, в частности, о ширине переходного слоя “микрокапля – вакуум” и “микрокапля – подложка”. Из совместного анализа результатов исследований процессов испарения и смачивания в конденсиро-

ванных пленках впервые получены данные о поверхностных характеристиках наночастиц ряда металлов и оценены параметры, определяющие размерную зависимость поверхностной энергии малых частиц и межфазной энергии границы микрокапля – подложка.

Размерная зависимость поверхностной энергии наночастиц становится заметной при размерах частиц менее 10 нм, а межфазная энергия границ кристалл – собственный расплав и наночастица – подложка – при размерах менее 20 нм. В обоих случаях для наночастиц размером 3–5 нм уменьшение поверхностной и межфазной энергий составляет 0,65–0,7 от значения, характерного для объемной величины.

## Глава 3    **Смачивание в островковых пленках**

### **3.1. Методы определения смачивания в высокодисперсных системах**

Важнейшим параметром, определяющим капиллярные свойства систем, является величина соответствующей поверхностной энергии (собственная поверхностная энергия для изолированных объектов либо межфазная энергия контактирующих фаз); сведения об этих величинах могут быть получены при исследовании смачивания в двухфазных системах типа твердое тело – жидкость. Анализ известных возможностей определения краевых углов смачивания  $\theta$  показывает, что традиционные методы, подробный обзор которых приведен в работах [57, 58, 92, 93, 94], весьма ограничено применимы для изучения смачивания в нанодисперсных системах, поскольку большинство из них требуют значительных количеств жидкости, а метод капли на тонкой нити ограничен случаем  $\theta < 90^\circ$ . В связи с этим очевидна необходимость разработки новых методик, которые позволили бы исследовать смачивание и контактное взаимодействие в нанодисперсных системах, причем как для систем с дисперсной жидкой фазой, так и для систем с дисперсной твердой фазой. Учитывая, что для нанодисперсных систем следует ожидать проявления размерных эффектов, методики должны быть применимы в широком диапазоне размеров.

В работах [69, 77, 95–100] приведены методики, позволяющие исследовать смачивание в системах с различным типом контактного взаимодействия (т. е. применимые как при  $\theta < 90^\circ$ , так и для  $\theta > 90^\circ$ ) при изменении характерных размеров фаз в пределах 3–10<sup>5</sup> нм. Следует добавить, что капиллярные явления необыкновенно чувствительны к примесям и физико-химическому состоянию поверхности (например, шероховатость, различного типа поверхностные дефекты и пр.) и в особенности это необходимо принимать во внимание при исследованиях высокодисперсных контактных систем. Указанные факторы были учтены при разработке новых экспериментальных методик для изучения смачивания в островковых пленках [9, 69, 77], методов и условий препарирования образцов, а также при выборе контактных пар пленка – подложка.

Образцы для исследований представляли собой островковые пленки металлов, конденсированные в вакууме по механизму пар – жидкость на различные твердые подложки. Подложками служили сплошные пленки различной толщины соответствующих веществ (углерод, кремний, оксиды, металлы), также получаемые конденсацией в вакууме на подложку-основу (это, как правило, были сколы щелочно-галогенидных монокристаллов, полированные пластины тугоплавких оксидов и полупроводников). Кроме этого, в качестве подложек использовались фольги некоторых тугоплавких металлов.

Использование метода вакуумной конденсации для препарирования образцов позволило обеспечить высокую чистоту контактирующих поверхностей и минимизировать влияние на смачивание факторов физико-химического происхождения, таких как образование адсорбционных слоев, оксидных пленок и т. д. Метод вакуумной конденсации дает возможность устранить влияние геометрических факторов (шероховатость и пористость под-

ложки и т. д.), поскольку поверхность последней может быть гладкой и «чистой» на атомарном уровне, в случае применения вакуумных сколов и свеженапыленных в условиях сверхвысокого вакуума слоев. И, наконец, метод вакуумной конденсации позволяет контролируемым образом варьировать степень дисперсности системы капля – подложка и, таким образом, исследовать влияние размерного фактора на смачивание.

Для получения образцов [68, 97, 98] использовались вакуумные установки с безмасляной системой откачки, позволяющие препарировать пленки в вакууме  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  мм рт. ст. Методика препарирования образцов была следующей. На свежий скол монокристалла NaCl (или KCl) в едином вакуумном цикле последовательно наносили слой вещества, выбранного в качестве подложки, а затем по механизму пар – жидкость конденсировался исследуемый металл. Массовую толщину пленок определяли с помощью кварцевого датчика, а также по контрольным стеклам методом линий равного хроматического порядка или по оптической плотности образца. Полученные пленки охлаждали в вакууме до комнатной температуры и далее закристаллизовавшиеся частицы исследовали методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

В случае когда можно пренебречь влиянием силы тяжести, свободная (жидкая) поверхность малых капель вследствие стремления к минимуму их поверхностной энергии должна приобретать сферическую форму (оценки показывают, что для металлов это заведомо справедливо при размерах частиц менее  $10^5$  нм). Экспериментальные исследования, выполненные для капель микронных размеров с использованием методов оптической микроскопии [96, 101, 102], и для капель существенно меньших размеров с использованием методик электронной микроскопии [68, 77, 103] подтвердили, что форма микрокапель, находящихся



на твердой недеформируемой поверхности, представляет собой сферический сегмент.

Для нахождения угла  $\theta$  достаточно измерить любые две из трех величин, характеризующих каплю на подложке: радиус кривизны поверхности капли  $R$ , диаметр ее основания  $d$  ( $d = 2r$ ) и высоту  $H$  (рис. 3.1а).

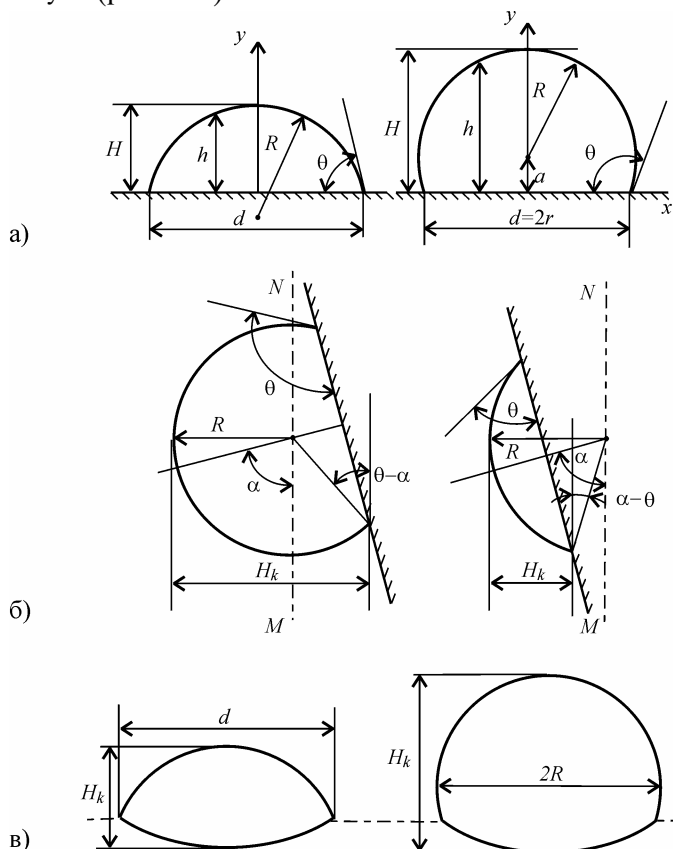


Рис. 3.1. Схематическое изображение (а) жидкой капли на твердой подложке, сечение (б) и вид (в) каплей при наклонном наблюдении образца [77]

В изложенных в работах [69, 77, 95–100] методах указанные величины измеряли в основном на закристаллизовавшихся каплях, поэтому была оценена погрешность [77], обусловленная из-

менением объема капли при ее затвердевании на подложке. Поскольку теплоотвод при охлаждении капель в вакууме осуществляется в основном через границу контакта капли с подложкой, то при кристаллизации капель площадь контакта не изменяется. В этом случае, как было показано [77], погрешность в определении  $\theta$  равна

$$\Delta\theta = \frac{1}{3}(2 + \cos\theta)\sin\theta \frac{\Delta V}{V_s}, \quad (3.1)$$

где  $\Delta V/V_s$  – относительное изменение объема при кристаллизации.

Оценки [77] показывают, что при  $\Delta\rho/\rho_s = 0,05$  (характерная величина для металлов)  $\Delta\theta$  не превышает  $2^\circ$ . Это подтверждается также экспериментальными данными [96, 97], согласно которым при кристаллизации частиц краевой угол в пределах погрешностей измерений не изменяется. На рис. 3.2 приведены микроснимки профилей металлических капель, полученные до и после их плавления электронным пучком.

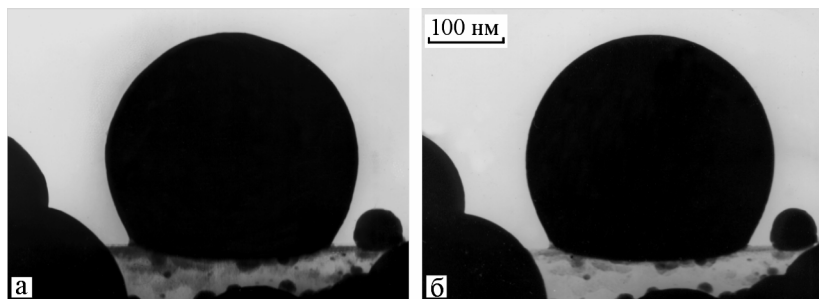


Рис. 3.2. Электронно-микроскопические снимки кристаллических (а) и жидких (б) частиц свинца на углеродной подложке

Видно, что изменение краевого угла при фазовом переходе незначительно и находится в пределах приведенных оценок. Эти оценки также подтверждаются измерениями краевых углов на

одних и тех же жидких и закристаллизовавшихся каплях, выполненными методом фотометрирования (см. ниже).

Таким образом, изменением угла при кристаллизации жидких капель можно пренебречь и относить величины  $\theta$ , найденные для закристаллизовавшихся частиц, к величинам краевых углов жидких капель при температуре их образования во время конденсации островковой пленки. Благодаря явлению гистерезиса смачивания вследствие локальной деформации подложки на линии тройного контакта фаз периметр смачивания фиксируется и при охлаждении капель до температуры их кристаллизации не происходит изменения краевого угла. Указанное обстоятельство весьма существенно, в частности, при изучении температурной зависимости смачивания (см. главу 6).

Для измерения углов смачивания подложек микрокаплями размером  $10^3$ – $10^5$  нм используются методы оптической микроскопии.

**Метод скола** [96, 97] основан на измерении параметров профиля капли в плоскости, перпендикулярной поверхности подложки (плоскость скола подложки (рис. 3.1а и 3.3а)). В этом случае легко могут быть измерены все три параметра  $R$ ,  $d$  и  $H$ , а угол  $\theta$  определяется соотношением

$$\theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{2H}{d} = \arccos \left( 1 - \frac{H}{R} \right) = \begin{cases} \arcsin \frac{d}{2R}, & \theta < 90^\circ, \\ 180^\circ - \arcsin \frac{d}{2R}, & \theta > 90^\circ. \end{cases} \quad (3.2)$$

Так как при вакуумной конденсации характерно распределение частиц по размерам, то в плоскости скола всегда оказывается достаточное для измерений количество частиц существенно различных размеров. В этом методе для получения надежных значений угла  $\theta$  величины  $R$ ,  $d$  и  $H$  следует по возможности измерять для частиц, находящихся точно в плоскости скола. Поскольку

в оптической микроскопии глубина резкости невелика, то критерием правильности выбора частиц для измерений углов  $\theta$  является одновременно резкое изображение основания частицы и края скола кристалла-подложки.

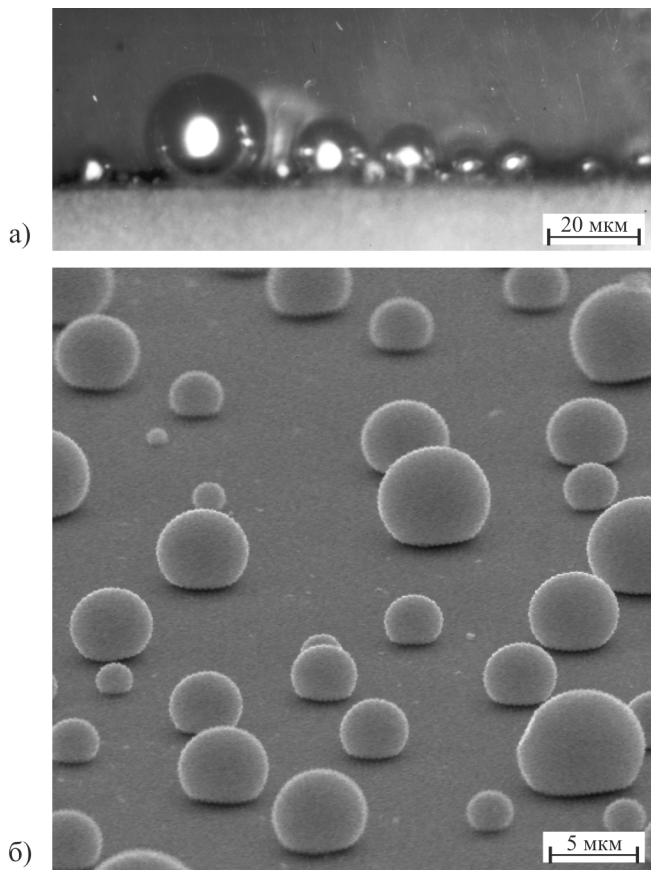


Рис. 3.3. Микроснимки, иллюстрирующие измерение краевых углов смачивания методом скола (а – Sn/NaCl) и методом наклонного наблюдения (б – растровая электронная микроскопия, Pb/C)

Практически удобно измерять величины  $2R$ ,  $d$  и  $H$  для частиц различного размера, а отношения  $H/d$ ,  $d/R$ ,  $H/R$  определять графическим усреднением соответствующих линейных зависимостей, что позволяет минимизировать ошибки измерений па-

раметров частиц. Характерные экспериментальные зависимости  $H(R)$ ,  $H(r)$  и  $R(r)$  для островковых конденсатов свинца представлены на рис. 3.4.

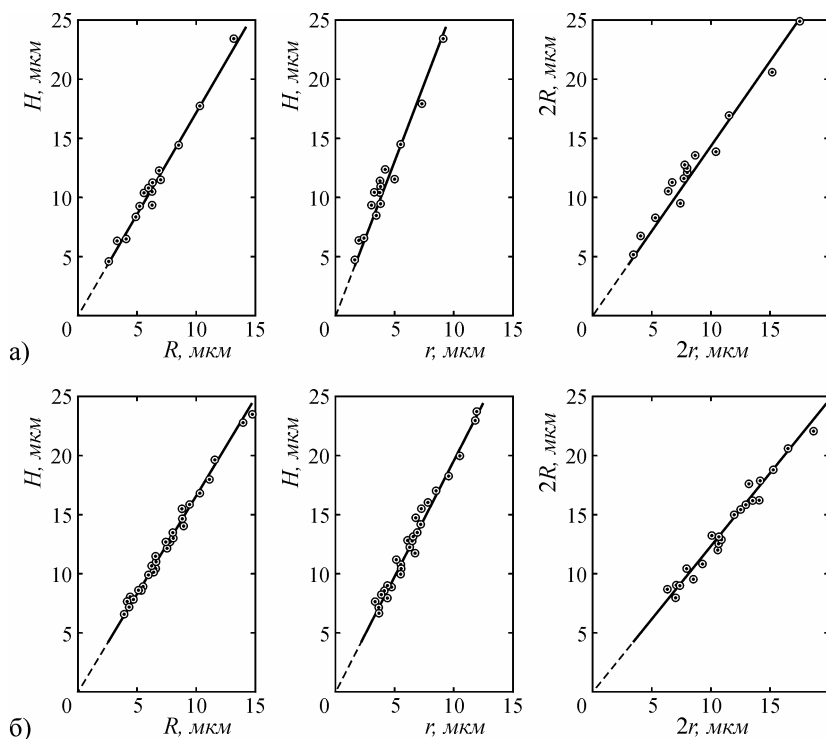


Рис. 3.4. Зависимости  $H(R)$ ,  $H(r)$  и  $R(r)$  для капель свинца на NaCl (а) и углеродных (б) подложках

Максимальный разброс значений углов, вычисленных по различным соотношениям (3.2), составляет обычно  $(2-3)^\circ$ , что характеризует точность метода. Тот факт, что зависимости, приведенные на рис. 3.4, линейны и экстраполируются в ноль указывает на отсутствие размерного эффекта смачивания для капель таких размеров. Сферичность формы закристаллизовавшихся капель подтверждается также сравнением измеренной высоты капли со значением, вычисленным через  $R$  и  $r$  (рис. 3.5).

Область применимости метода скола для исследований смачивания ограничена размером частиц  $R \geq (3-5) \cdot 10^3$  нм, что связано с разрешающей способностью оптического микроскопа. Метод скола накладывает ограничения и на материалы, применяемые в качестве подложек, поскольку подложка должна быть такой, чтобы ее можно было сломать или сколоть, не повредив находящиеся на ней микрочастицы. Анализ показывает, что исследования профиля частиц дают достоверные результаты для систем с ограниченной степенью смачивания ( $\theta > 50^\circ$ ).

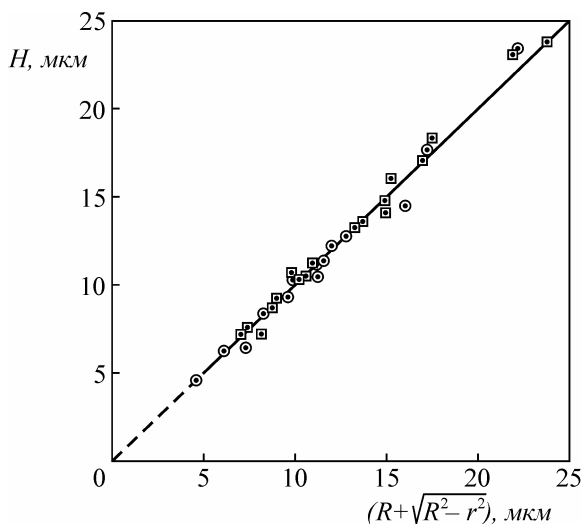


Рис. 3.5. Связь между измеренной ( $H$ ) и вычисленной по  $R$  и  $r$  высотой  $(R + (R^2 - r^2)^{1/2})$  каплей свинца на NaCl (□) и углеродных (○) подложках

**Метод наклонного наблюдения** [77, 98]. Этот метод определения углов также основан на измерениях параметров профиля капель, но в отличие от метода скола подложка расположена так, что нормаль к ней составляет угол  $\alpha$  с оптической осью микроскопа, что дает возможность значительно расширить диапазон как измеряемых углов, так и подложек, поскольку в качестве последних можно использовать любую гладкую поверхность; сече-

ние и вид капель на подложке при наклонном наблюдении представлены на рис. 3.1б, в. Для нахождения  $\theta$  необходимо измерить «кажущуюся высоту» частицы  $H_k$  и ее радиус кривизны  $R$  ( $d$  – при  $\theta < 90^\circ$ ). Угол  $\theta$  связан с измеряемыми величинами  $R$ ,  $H_k$  и  $\alpha$  следующими соотношениями:

$$H_k = R[1 + \sin(\theta - \alpha)] = \frac{d}{2 \sin \theta} [1 + \sin(\theta - \alpha)]. \quad (3.3)$$

Явное выражение  $\theta$  через  $d$ ,  $H_k$  и  $\alpha$  имеет громоздкий вид, поэтому для определения краевых углов при  $\theta < 90^\circ$  с помощью этого метода предпочтительно использовать численные инструменты расчета в рамках математических компьютерных программ. Для быстрой оценки  $\theta$ , как отмечается в работе [98], удобно использовать номограмму, на которой в координатах « $H_k/d$  —  $\theta$ » нанесено семейство кривых при различных значениях угла наклона подложки (рис. 3.6).

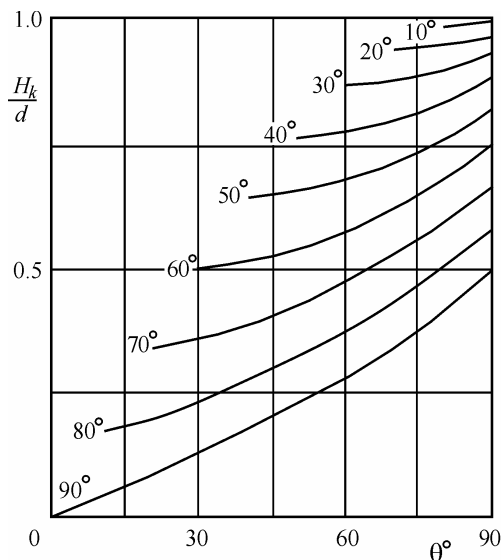


Рис. 3.6. Номограмма для расчета краевых углов в методе наклонного наблюдения. Линия  $90^\circ$  соответствует методу скола [98]

К достоинствам метода наклонного наблюдения следует отнести наличие значительно большего количества частиц, доступных измерениям, а также применимость его в равной степени для систем с  $\theta < 90^\circ$  и  $\theta > 90^\circ$ . Метод имеет очевидное ограничение  $\alpha > |\theta - 90^\circ|$ , в противном случае не видно основания капли или невозможно измерить ее высоту. Для повышения точности измерений необходимо, чтобы разность  $\alpha - |\theta - 90^\circ|$  составляла не менее  $20^\circ$ .

Методы скола и наклонного наблюдения могут быть реализованы также с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 3.3б), применение которой существенно расширяет диапазон размеров частиц для исследований смачивания в нанодисперсных системах.

**Метод зеркального отражения** [77]. Для систем с  $\theta < 90^\circ$  разработан метод определения  $\theta$ , не требующий исследования профиля частиц. Краевой угол определяется через величины  $d$  и  $R$ : диаметр основания  $d$  капли на подложке измеряется непосредственно в оптическом микроскопе, а радиус кривизны  $R$  находится методом зеркального отражения [100] по изображению удаленного предмета, создаваемого сферической поверхностью капли (рис. 3.7а и рис. 3.8а).

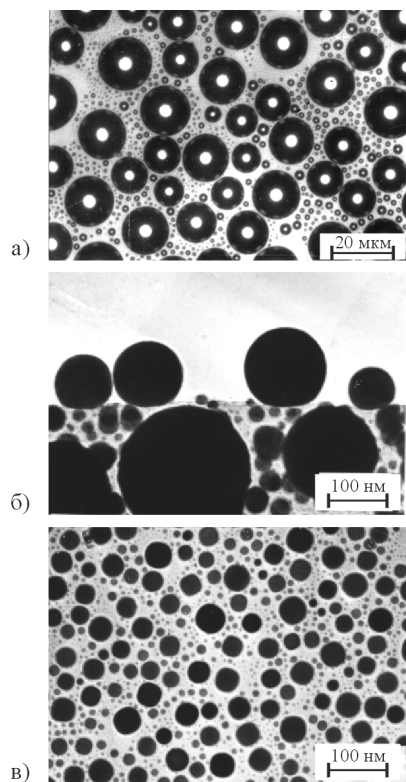
Из геометрической оптики следует, что радиус кривизны сферической поверхности  $R$  может быть определен через расстояние до предмета  $S$  и его размер  $2l$ , которые связаны соотношением

$$R = 2Sr_k/l \quad (\text{при } S \gg R), \quad (3.4)$$

где  $2r_k$  – размер изображения удаленного предмета. Если рассматривать поверхность капли как сферическое зеркало, то из формулы (3.4) следует, что, измерив  $r_k$  при известных  $S$  и  $l$ , можно найти радиус кривизны капли  $R$  и по соотношению (3.2) опреде-



лить краевой угол. Метод можно использовать для нахождения  $\theta$  как на прозрачных подложках [100] в проходящем и отраженном свете, так и на непрозрачных подложках в отраженном свете [98]. Частный случай этого метода использован в работе [100] для измерения краевых углов прозрачных жидких капель на прозрачной подложке.



*Рис. 3.7. Микроснимки к определению краевых углов смачивания методом зеркального отражения (а – островки серы на стеклянной подложке, светлое пятно в центре капель представляет изображение апертурной диафрагмы); методом свертки (б – Pb/Si) и методом фотометрирования (в – Sn/C) [77]*

Использование металлографического микроскопа позволяет с помощью рассматриваемого метода определять краевые углы

смачивания для металлических капель на непрозрачных подложках (в качестве удаленного предмета может служить апертурная диафрагма микроскопа).

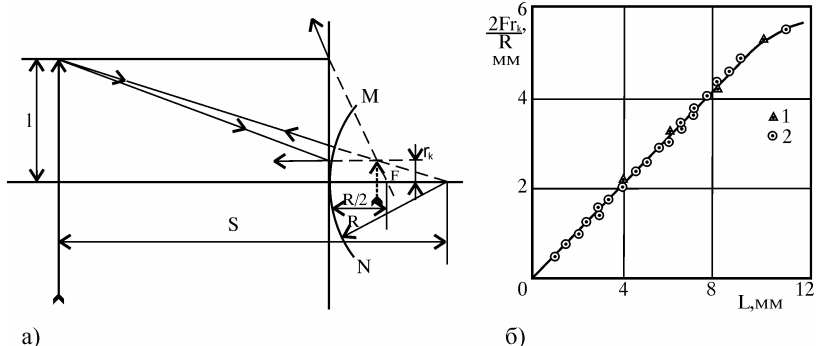


Рис. 3.8. К методу зеркального отражения [98]: а) ход лучей при определении радиуса кривизны сферической поверхности; б) зависимость величины  $2Fr_k/R$  от диаметра апертурной диафрагмы при различных значениях  $F$ : 1 – 8,4 мм, 2 – 4,3 мм

Можно показать, что в этом случае выполняется соотношение [98]:

$$R = 2Fr_k / (AL), \quad (3.5)$$

где  $F$  – фокусное расстояние объектива,

$L$  – диаметр апертурной диафрагмы,

$A$  – постоянная осветительной системы микроскопа.

Из выражений (3.2) и (3.5) следует, что краевой угол смачивания определяется выражением

$$\theta = \arcsin \left( \frac{d}{2r_k} \frac{AL}{2F} \right). \quad (3.6)$$

Так как  $L$  и  $F$  известны, то, зная  $A$  и измерив  $d$  и  $r_k$ , можно определить  $\theta$ . Для нахождения постоянной  $A$  выполнены измерения величин  $R$  и  $r_k$  для частиц при  $\theta > 90^\circ$  (в этом случае  $2R = d$ ) при различных фиксированных значениях диафрагмы  $L$

и с разными объективами  $F$ . Результаты [98] представлены на рис. 3.8б в координатах « $2r_k F/R - L$ », где угловой коэффициент прямой дает значение постоянной  $A = 0,53$ .

Анализ [77, 98] пределов применимости метода показывает, что с его помощью возможно измерять краевые углы смачивания для капель с зеркальной поверхностью размером  $10^3$ – $10^5$  нм в интервале углов  $40^\circ < \theta < 70^\circ$ . Нижний предел связан с тем, что при хорошем смачивании капли зачастую из-за локальных неоднородностей подложки не приобретают законченную равновесную форму, и следовательно, их поверхность не является сферичной, а верхний – увеличением погрешности измерений при приближении  $\theta$  к  $90^\circ$ .

Для частиц размером менее  $10^4$  нм измерения краевых углов смачивания могут быть проведены с помощью методов, основанных на применении просвечивающей электронной микроскопии: метода «свертки» [95], метода наклонного наблюдения и метода фотометрического анализа [97] электронно-микроскопических снимков капель.

**Метод «свертки»** [95, 97] идейно является полным аналогом рассмотренного выше метода скола и основан на непосредственном измерении параметров профиля микрочастиц ( $R$ ,  $d$ ,  $H$ ) на электронно-микроскопических снимках, полученных в плоскости, перпендикулярной подложке (рис. 3.2, рис. 3.7б, см. также рис. 5.10, рис. 6.1, рис. 6.5). Также в просвечивающей электронной микроскопии может использоваться и **метод наклонного наблюдения** (см. рис. 6.6); угол наклона  $\alpha$  в этом случае задается при помощи гониометра или оценивается де-факто по форме основания капли. Указанные методы применимы для частиц размером  $10$ – $10^3$  нм. Поскольку для частиц меньших размеров значительно увеличивается относительная погрешность измерений, то для исследований смачивания в системах с  $R \leq 10$  нм разработан метод

фотометрического анализа электронно-микроскопического изображения частиц.

**Метод фотометрирования** [68, 77, 97, 104]. Угол смачивания  $\theta$  определяется через параметры  $R$  и  $r$ , которые находятся путем фотометрирования микроснимков частиц, снятых в плане (рис. 3.7в). На рис. 3.9а приведена зависимость почернения  $S$  от текущей координаты  $x$ , полученная фотометрированием электронно-микроскопического изображения частицы в диаметральной направлении. Анализ зависимости  $S(x)$  позволяет определить параметры  $R$  и  $r$  следующим образом.

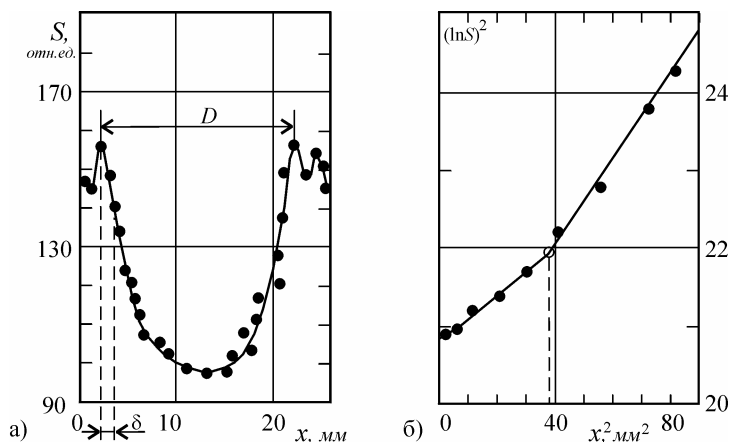


Рис. 3.9. Зависимость почернения  $S$  от текущей координаты  $x$  (а) и зависимость  $S(x)$  в координатах « $(\ln S)^2 - x^2$ » (б) [77]

При электронно-микроскопическом исследовании в области изображения края частицы наблюдаются максимумы интенсивности, обусловленные дифракционными эффектами, которые соответствуют максимумам дифракции Френеля. Согласно работе [105], положение френелевских максимумов относительно изображения края объекта зависит от условий фокусировки, так что расстояние от края объекта до  $n$ -го максимума равно

$$\delta = [\Delta f(2n - 1)\lambda]^{1/2}. \quad (3.7)$$

Здесь  $\Delta f$  – величина дефокусировки объективной линзы, равная расстоянию между фокальной плоскостью объективной линзы и плоскостью, в которой находится объект,  $\lambda$  – длина волны электронов. Когда объект находится в фокальной плоскости объектива, величина  $\delta = 0$  и краевые контуры не наблюдаются. В электронной микроскопии обычно  $n = 1$ , поэтому  $\delta = [\Delta f \cdot \lambda]^{1/2}$ . Величина дефокусировки  $\Delta f$  определяется экспериментально с помощью гониометра по углу наклона тест-объекта, представляющего собой коллодиевую пленку с отверстиями диаметром  $\sim 10^3$  нм. Угол наклона тест-объекта  $\varphi_0$  находится из условий появления френелевского краевого контура при наклоне образца. В этом случае  $\Delta f = (L/2)\text{tg}\varphi_0$ , где  $L$  – линейный размер тест-объекта. Оценки показывают, что при ускоряющем напряжении 100 кВ  $\lambda = 3,7 \cdot 10^{-3}$  нм и глубине дефокусировки  $\Delta f = 10^2$  нм величина  $\delta \approx 0,6$  нм.

Таким образом, радиус кривизны частицы определяется по ее электронно-микроскопическому изображению из соотношения

$$R = \frac{1}{2}(D - 2\delta), \quad (3.8)$$

где  $D$  – диаметр первого френелевского контура, который находится фотометрически из зависимости  $S(x)$  (рис. 3.9а). Радиус основания частицы  $r$  также определяется из зависимости  $S(x)$ . На линейном участке денситометрической кривой выполняется соотношение

$$S = kI\tau, \quad (3.9)$$

где  $k$  – коэффициент, учитывающий индивидуальные свойства фотослоя и условия его обработки,  $I$  – интенсивность падающего излучения,  $\tau$  – время экспозиции. Если в пределах частицы выполняется экспоненциальный закон поглощения энергии, то для

интенсивности электронов, прошедших через образец, можно воспользоваться соотношением

$$I = I_0 \exp(-\mu h), \quad (3.10)$$

где  $I_0$  – интенсивность первичного пучка электронов,  $\mu$  – коэффициент поглощения. Для частиц, имеющих форму шарового сегмента (рис. 3.1а), зависимость  $h(x)$  существенно различна в двух областях, т. е.

$$h(x) = \begin{cases} a + (R^2 - x^2)^{1/2} & \text{при } x < r; \\ 2(R^2 - x^2)^{1/2} & \text{при } r < x < R. \end{cases} \quad (3.11)$$

Из соотношений (3.9)–(3.11) следует, что  $\ln S \sim h(x)$ , поэтому зависимость  $S(x)$  в координатах « $(\ln S)^2 - x^2$ » имеет излом при  $x = r$  (рис. 3.9б). Таким образом, на основании данных фотометрирования микроснимков частиц по зависимости  $S(x)$  определяются величины  $R$  и  $r$  для микрочастиц на подложке и, с использованием соотношения (3.3), вычисляется угол  $\theta$ .

Описанный метод позволяет находить  $\theta$  как для закристаллизовавшихся, так и для жидких частиц с  $\theta > 90^\circ$  в диапазоне размеров  $3 < R < 70$  нм. Нижний предел размеров определяется чувствительностью микрофотометра, а верхний предел связан с предельной толщиной объекта, которая еще «прозрачна» для электронов.

Метод можно распространить и на случай  $\theta < 90^\circ$ . Действительно [77], для частицы, имеющей форму шарового сегмента с радиусом кривизны  $R$  и высотой  $H$  (рис. 3.1а), зависимость  $h(x)$  имеет вид:

$$h(x) = H - R + (R^2 - x^2)^{1/2}. \quad (3.12)$$

Если диаметр основания частицы меньше экстинкционной длины (условие отсутствия толщинных контуров на электронно-

микроскопическом изображении частиц), то контраст изображения определяется только толщиной поглощающего слоя  $h$ . С использованием формул (3.9), (3.10) и (3.12) получается:

$$\ln S(x) = \ln S_0 - \mu \left[ H - R + (R^2 - x^2)^{1/2} \right]. \quad (3.13)$$

В общем случае, когда коэффициент поглощения  $\mu$  неизвестен, для нахождения  $\theta$  требуется решить систему из  $n$  условных уравнений ( $n$  – число экспериментальных точек) с неизвестными  $\mu$ ,  $H$  и  $R$ . Решение можно найти методом наименьших квадратов, определив ранее приближенные значения  $\mu_0$ ,  $H_0$  и  $R_0$  и разложив выражение (3.13) в ряд по степеням  $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ ,  $\Delta H = H - H_0$ ,  $\Delta R = R - R_0$ . Пренебрегая членами выше 1-го порядка, получается система уравнений для поправок  $\Delta\mu$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta R$ :

$$Y_i = \Delta H + \Delta R \cdot X_i + M \cdot Z_i, i = 1, 2, \dots, n, \quad (3.14)$$

где  $Y_i = y_i / \mu_0$ ,  $X_i = R_0 / (R_0^2 - x^2)^{1/2} - 1$ ,  $Z_i = H_0 - R_0 + (R_0^2 - x^2)^{1/2}$ ,  $M = \Delta\mu / \mu_0 + 1$ .

Решение системы уравнений (3.14) для нахождения неизвестных  $M$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta R$  может быть получено методом наименьших квадратов. В приведенном способе обработки экспериментальных данных для определения угла  $\theta$  при  $\theta < 90^\circ$  предполагалось, что коэффициент поглощения электронов  $\mu$  неизвестен. Метод фотометрирования позволяет независимым способом определить коэффициент  $\mu$ . Действительно, из формулы (3.13) следует, что, зная зависимость  $h(x)$  и представив данные по фотометрированию в координатах « $\ln S$  —  $h$ », можно определить  $\mu$ . Для этого удобно использовать результаты фотометрирования микроснимков профилей частиц с  $\theta > 90^\circ$ , поскольку при этом исключается поглощение электронов в подложке. Для частиц с  $\theta > 90^\circ$  толщина поглощающего слоя равна  $h(x) = 2(R^2 - x^2)^{1/2}$ . Опреде-

лив  $\mu$  из наклона зависимостей  $S(h)$  в координатах « $\ln S — h$ » (рис. 3.10) для исследуемого металла, можно существенно упростить анализ зависимости для нахождения угла смачивания в системах с  $\theta < 90^\circ$  [77].

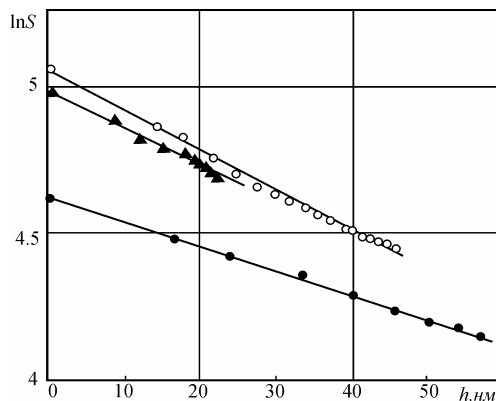


Рис. 3.10. К определению коэффициента поглощения электронов. Зависимости  $S(h)$ , полученные фотометрированием профилей микрочастиц олова (●), свинца (○) и висмута (▲) (ускоряющее напряжение 100 кВ)

**Оценка  $\theta$  по гистограммам [77].** Этот метод дает возможность определить усредненное значение краевого угла смачивания для ансамбля частиц, составляющих островковую пленку. Пусть островковая пленка состоит из частиц, представляющих собой подобные сферические сегменты с радиусом кривизны в интервале  $0 < R < R_{\max}$ . Значение  $R_{\max}$  определяется количеством сконденсированного вещества. Масса единицы площади такой пленки равна

$$m = \rho \int_0^{R_{\max}} V(R, \theta) \cdot n(R) dR, \quad (3.15)$$

где  $\rho$  – плотность,

$V(R, \theta) = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \Phi(\theta)$  – объем частицы,



$n(R)$  – функция распределения частиц по размерам,  
 $\Phi(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$  – однозначная функция краевого угла смачивания – геометрический фактор, связывающий  $\theta$  с объемом соответствующего сферического сегмента.

Предполагая, что  $\theta$  не зависит от  $R$  (это условие выполняется для частиц с  $R > 30$  нм), и определив величины  $m$  и  $n(R)$ , можно найти функцию  $\Phi(\theta)$  для островковой пленки, т. е.

$$\Phi(\theta) = \frac{3m}{4\pi\rho} \left( \int_0^{R_{\max}} n(R) R^3 dR \right)^{-1}. \quad (3.16)$$

Необходимо отметить, что в реальных условиях интегрирование (на практике – суммирование) проводится не от нуля, а от некоторого минимального значения  $R_{\min}$ , определяемого разрешающей способностью микроскопа. Однако обычно вклад частиц с радиусом меньше  $R_{\min}$  в общий объем пленки оказывается пренебрежимо малым. Тем не менее, в случае когда размеры частиц ненамного превосходят предельное разрешение, применять метод следует с осторожностью.

В случае  $\theta < 90^\circ$  измеряется радиус основания сегмента  $r = R \sin \theta$  и соотношение (3.16) преобразуется к виду:

$$\frac{\Phi(\theta)}{\sin^3 \theta} = \frac{3m}{4\pi\rho} \left( \int_0^{r_{\max}} n(r) r^3 dr \right)^{-1}. \quad (3.17)$$

Следовательно, зная массу сконденсированного вещества и построив гистограмму по снимку островковой пленки, полученной конденсацией по механизму пар – жидкость, можно определить усредненное значение  $\theta$  для ансамбля частиц. Очевидно, что данный метод может использоваться и для решения обратной задачи – определения массы единицы площади пленки (т. е. фактически ее массовой толщины) в случае когда из независимых

измерений известен краевой угол смачивания. Не лишним будет также отметить, что в отличие от предыдущих методов, в которых краевые углы определялись из *отношений* размеров, для использования этого метода нужны *абсолютные* величины, т. е. существенное значение приобретает точная калибровка увеличения микроскопа.

**Другие методы** [77]. В ряде случаев, особенно при использовании оптической микроскопии, возможно применение других методик, отличающихся способом измерения характерных геометрических параметров покоящейся капли. Так, для «больших» частиц ( $H > 10^4$  нм) угол  $\theta$  может быть определен через параметры  $R$  и  $H$  (или  $d$  и  $H$  в случае  $\theta < 90^\circ$ ), которые находятся следующим образом. Величина  $R$  (или  $d$ ) измеряется непосредственно при исследовании плана подложки в оптическом микроскопе, а высота капли определяется по величине перемещения объектива при перефокусировке с поверхности подложки (основания капли) на вершину капли.

При исследовании смачивания прозрачных подложек величина  $\theta$  ( $\theta > 90^\circ$ ) может быть найдена из сравнения микроснимков обратной стороны участка островковой пленки, полученных в проходящем и отраженном свете. В первом случае измеряются диаметры частиц ( $2R$ ), а во втором – соответствующие диаметры оснований ( $d$ ).

Таким образом, разработанный комплекс экспериментальных методов [69, 77, 95–100] позволяет исследовать смачивание поверхностей твердых тел малыми металлическими частицами в широком диапазоне краевых углов при изменении размеров частиц от 3 нм до  $10^5$  нм и более.

### **3.2. Краевые углы смачивания островковыми конденсатами металлов различных подложек**

Как отмечалось выше, контактное взаимодействие конденсата с подложкой является ключевым фактором, определяющим формирование островковых и сплошных пленок, их микроструктуру и морфологию и, в конечном итоге, многие их свойства. Тем не менее, длительное время систематические исследования смачивания в конденсированных пленках практически не проводились. Отдельно следует отметить работы [106, 107, 108], посвященные смачиванию массивными каплями жидких металлов тонких металлических слоев, напыленных в вакууме на поверхности сверхтвердых материалов и тугоплавких оксидов, целью которых было создание научной основы технологий соединения металлов с абразивными материалами.

По-видимому, решающим стимулом к изучению смачивания в конденсированных пленках стало обнаружение явления смены механизма конденсации при осаждении пленок металлов на подложку с градиентом температур и связанные с этим впоследствии обширные исследования переохлаждений при кристаллизации островковых пленок металлов и бинарных сплавов на различных подложках [9, 109–120]. Как было установлено авторами этих работ, величина переохлаждения при кристаллизации островков металла, сконденсированных в достаточно чистых условиях, зависит от материала подложки, на которую осаждалось исследуемое вещество. Количественным параметром, определяющим влияние подложки на переохлаждение при кристаллизации, оказался краевой угол смачивания в контактной системе конденсат – подложка. При этом максимальные переохлаждения при кристаллизации (примерно около трети температуры плавления исследуемого металла) наблюдались при отсутствии вза-

взаимодействия в системе, т. е. при краевых углах смачивания больше  $120^\circ$ . В случае хорошего смачивания величины переохлаждений были значительно меньше. Поэтому для всех контактных пар расплав – подложка, для которых с помощью метода смены механизма конденсации определялось переохлаждение при кристаллизации, необходимо было также измерить и краевые углы смачивания. Это стимулировало разработку комплекса методов для измерения краевых углов смачивания в островковых вакуумных конденсатах, которые были изложены выше в настоящей главе, и способствовало накоплению количественных данных для различных контактных систем.

Указанные исследования позволили добиться прогресса в решении основного вопроса, всегда возникающего при исследовании низкоразмерных систем – в какой мере, а точнее, до какого характерного размера, закономерности, известные для массивных образцов, присущи конденсированным пленкам. Анализ имеющихся данных показывает, что при смачивании массивных подложек жидкими каплями размером более 100 нм полностью сохраняются известные общие правила, например, металлические расплавы обычно хорошо смачивают металлы и не смачивают оксиды. При этом полученные для пленок численные значения краевых углов хорошо согласуются с данными, известными для массивных образцов [57].

В то же время для капель меньших размеров, при смачивании ультратонких пленок-подложек, а также для переохлажденных состояний были обнаружены существенные изменения краевых углов по сравнению со значениями, характерными для массива, которые стали предметом отдельных исследований. Обнаруженные при этом размерные эффекты и их интерпретации обсуждаются ниже в главах 4, 5, 6.

Имеющиеся результаты измерений краевых углов смачивания для различных контактных пар островковая пленка – массивная подложка приведены в табл. 3.1. Данные в таблице относятся к температурам, немного превышающим температуры плавления исследуемых веществ и сплавов, и к размерам жидких островков более 100 нм, когда уже не проявляются капиллярные размерные эффекты.

Таблица 3.1

**Краевые углы смачивания в конденсированных пленках\***

Расплав	Подложка	Краевой угол, °	Примечание
In	C	140–145	1, 3, 4
	KCl	141	1
	SiO	122	1
	Al	80	4
	Cu	43–50	1
	Ni	35	1
Sn	C	148–153	1, 2, 3, 4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146	3
	NaCl	130	1
	SiO	112	1
	Ni	50	1
	W	39	1
	Cu	31	1
Bi	C	142	1, 2, 3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146	1
	KCl	145	1, 3
	SiO	127	1
	Ni	97	1
	W	71	1
	Cu	62	1

Расплав	Подложка	Краевой угол, °	Примечание
Pb	C	142	1, 2, 3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	132	1
	KCl	134	1
	NaCl	132	1
	Si	136	2
	SiO	102–112	1
	W	95	1
	Ni	45	1
	Cu	28	1
Cu	C	129	4
	W	39	1
Au	C	139	1, 2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	149	1
Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135–140	1
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135–140	1
Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140–145	1
	ZrO <sub>2</sub>	140–145	1
	MgO	140–145	1
S	NaCl	63	1
Bi-Pb, эвтектический состав	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142	1
	C	134	1
	MgO	130	1
	KCl	122	1
	Ni	73	1
Bi -10% мас. Pb	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	1
	C	137	1
	MgO	138	1
	SiO	129	1
	Ni	65	1
	Cu	50	1

\* Примечания к таблице. Данные о краевых углах смачивания получены при исследовании:

1. переохлаждений при кристаллизации островковых пленок металлов и бинарных сплавов на различных подложках [9, 109–120];
2. размерного эффекта при смачивании (глава 4);
3. смачивания тонких пленок (глава 5);
4. температурной зависимости смачивания (глава 6).

По поводу равновесности полученных значений краевых углов можно сделать следующие замечания. Приведенные в табл. 3.1 данные получены усреднением многих измерений, но результаты измерений углов смачивания для отдельных капель, составляющих островковую пленку, могут различаться до  $10^\circ$ , что значительно превышает инструментальную погрешность измерений. Такой разброс значений по всей вероятности является следствием кинетики образования капель при наличии гистерезиса смачивания. Это также подтверждается хорошо установленным фактом, что измеренные углы смачивания в островковых пленках зависят от способа образования капель. Краевые углы у пленок, полученных конденсацией по механизму пар – жидкость, т. е. на горячую подложку, оказываются на  $10\text{--}20^\circ$  больше углов у капель, которые сформировались путем плавления изначально кристаллических слоев.

Действительно, пленки, сконденсированные на холодную подложку в кристаллическую фазу, обычно сплошные или состоят из плоских частиц, повторяющих рельеф подложки. После плавления, вследствие действия поверхностных сил, происходит собирание вещества в сферические капли путем его оттекания с поверхности подложки. Таким образом, измерения смачивания на таких образцах дадут значения, которые следует квалифицировать как углы оттекания. Следует также отметить, что в лите-

ратуре углы оттекания зачастую не считаются надежным и воспроизводимым параметром [13, 121].

В то же время, когда конденсация островковой пленки осуществляется непосредственно в жидкую фазу, в данном случае – при температуре подложки выше температуры плавления конденсируемого вещества, наблюдается принципиально иной путь образования капель. Первоначально островки растут только путем поглощения отдельных атомов из пара или из числа адсорбированных на поверхности подложки. Такой механизм роста предполагает увеличение краевого угла до угла натекания вследствие увеличения объема капли, срыв периметра смачивания и перемещение его до установления равновесного значения угла. Далее процесс повторяется и, таким образом, измеренные величины краевых углов на докоалесцентной стадии роста островковой пленки находятся между равновесными значениями и углами натекания. Следует отметить, что на докоалесцентной стадии роста независимо от величины краевого угла, т. е. как в условиях смачивания, так и при несмачивании, отдельные частицы на достаточно гладкой и однородной подложке имеют форму правильного (неискаженного) сферического сегмента.

По мере дальнейшего роста пленки края отдельных капель сближаются и становится возможным их слияние, то есть в островковой пленке начинается коалесценция частиц, которая существенно изменяет вид распределения частиц по размерам и делает квалификацию измеряемых углов смачивания значительно менее предсказуемой. Однако можно надежно утверждать, что в случае, когда конденсат не смачивает подложку, т. е. для краевых углов больше  $90^\circ$ , действие поверхностных сил является достаточно сильным для того чтобы собрать вещество сливающихся капель в каплю суммарного объема, сохраняющую правильную форму. Такое поведение подтверждается экспериментальными



наблюдениями, и в этом случае также следует ожидать, что измеренные величины краевых углов будут находиться между равновесными значениями и углами натекания. На практике описанные закономерности осуществляются и в случае смачивания для краевых углов больше  $70^\circ$ .

Напротив, когда в данной контактной системе имеет место хорошее смачивание, т. е. при краевых углах менее  $50^\circ$ , при коалесценции полного слияния капель с образованием совершенной сферической формы зачастую не наблюдается. Образующиеся островки имеют неправильную форму и, что подтверждается наблюдениями, могут иметь различные контактные углы на разных участках периметра смачивания одной и той же частицы в зависимости от того какие процессы – натекания или оттекания – локально преобладали в данном месте при слиянии. Естественно, что в этом случае можно говорить лишь об оценке краевых углов смачивания в данной контактной системе.

## **Выводы**

Обоснован ряд новых экспериментальных методик, основанных на анализе электронно-микроскопических изображений частиц и позволяющих исследовать смачивание поверхностей твердых тел и тонких пленок жидкими микрочастицами, начиная с размеров частиц 3 нм и более (верхний предел размеров микрокапель не ограничен).

С использованием разработанных методик выполнены исследования смачивания для островковых пленок ряда металлов на различных подложках и установлено, что при смачивании массивных подложек жидкими каплями размером более 100 нм полностью сохраняются общие правила и закономерности, известные для массивных образцов.

## Глава 4    **Размерный эффект при смачивании**

Смачивание в системе жидкость – твердое тело характеризуется величиной равновесного краевого угла  $\theta$ , который связан с поверхностными энергиями контактирующих фаз уравнением Юнга:

$$\cos \theta = (\sigma_u - \sigma_{ul}) / \sigma_l, \quad (4.1)$$

где индексы  $u$  и  $l$  относятся к твердой (подложке) и жидкой (частице) фазе соответственно. Можно ожидать, что размерная зависимость поверхностной энергии будет вызывать отличия закономерностей смачивания в нанодисперсных системах от известных для макроскопических объектов. При этом, в частности, возможно изменение краевого угла с увеличением степени дисперсности как жидкой, так и твердой фаз. Для описания таких явлений необходимо решить задачу о равновесной форме микрокапли и ее краевом угле, т. е. получить аналог уравнения Юнга (4.1) с учетом зависимости  $\sigma(R)$ .

### **4.1. Угол смачивания с учетом размерной зависимости поверхностной энергии**

Рассмотрим, следуя [122], малую каплю жидкости, находящуюся на плоской твердой поверхности. Полная свободная энергия системы  $F$  состоит из гидростатической энергии  $pV$  (здесь давление  $p$  можно рассматривать как неопределенный

множитель Лагранжа, учитывающий постоянство объема капли  $V$ ) и энергии поверхностных сил:

$$F = -pV + \int_{S_l} \sigma_l dS + \int_{S_{ul}} (\sigma_{ul} - \sigma_u) dS, \quad (4.2)$$

где  $S$  – площадь соответствующей поверхности раздела.

Поверхностная энергия  $\sigma_l$ , в соответствии с существующими представлениями [20, 122], предполагается зависящей от средней кривизны поверхности  $C$  в данной точке:

$$\sigma_l = \sigma_l^\infty (1 - \alpha C). \quad (4.3)$$

Для сферической поверхности ( $C = 1/R$ ) зависимость (4.3) совпадает с выражением  $\sigma_l = \sigma_l^\infty (1 - \alpha/R)$  [20], известным в литературе как формула Толмена.

При нахождении условий равновесия необходимо также учитывать размерную зависимость межфазной энергии границы капли – подложка  $\sigma_{ul}$  [97]. В работах [68, 69, 97] предполагалось, что эта зависимость описывается уравнением  $\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty (1 - \beta/R)$ , однако, более естественно, как это сделано в [51, 122], принять зависимость межфазной энергии не от радиуса кривизны поверхности жидкости  $R$ , а от радиуса периметра смачивания  $r$ , т. е. воспользоваться для  $\sigma_{ul}$  зависимостью вида

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty (1 - \beta/r). \quad (4.4)$$

Выражения (4.3) и (4.4) применимы при  $1/C \gg \alpha$  и  $r \gg \beta$ . Отметим также, что при нахождении равновесных характеристик капли не делается никаких допущений о знаке и величине параметров  $\alpha$  и  $\beta$ .

Впервые размерный эффект при смачивании теоретически рассматривался в работах [123, 124], авторы которых ограничи-

лись учетом только зависимости  $\sigma_l(R)$  в виде (4.3) и получили для краевого угла (случай  $\theta < 90^\circ$ ) малых частиц выражение:

$$\cos \theta = \frac{\cos \theta_\infty}{1 - 2\alpha/R} \quad (\cos \theta_\infty = (\sigma_u - \sigma_{ul}^\infty)/\sigma_l^\infty). \quad (4.5)$$

Здесь  $\theta_\infty$  – значение угла при  $R \rightarrow \infty$ . Так как  $\alpha > 0$ , то из выражения (4.5) следует, что для контактных систем с  $\theta < 90^\circ$  размерный эффект должен проявляться в уменьшении  $\theta$  с размером частиц (это качественно согласуется с экспериментами [125]), а при  $\theta > 90^\circ$  краевой угол должен увеличиваться с уменьшением  $\theta$ . Этот вывод противоречит экспериментальным результатам работ [97, 104], а также представлениям о кинетике зарождения и роста островковых вакуумных конденсатов на подложках. Например, известно, что материал подложки вносит существенный вклад в процессы зарождения и роста частиц, влияя на температурную стабильность переохлажденной жидкой фазы в островковых пленках [109, 110]. Однако из выражения (4.5) следует, что для очень малых частиц (стадия возникновения зародышей)  $\theta \rightarrow 180^\circ$  и подложка не должна влиять на образование островков.

Неоднозначность такого подхода показана в [97], где с учетом зависимости межфазной энергии от радиуса кривизны капли получено выражение для краевого угла смачивания в виде

$$\cos \theta = \frac{\sigma_u - \sigma_{ul}^\infty (1 - 2\beta/R)}{\sigma_l^\infty (1 - 2\alpha/R)}. \quad (4.6)$$

Однако, как показал анализ результатов этих работ [51, 122], полученные в [97, 123] выражения являются неточными вследствие использования при расчетах соотношений вида  $S\delta R = -R\delta S$  ( $\delta R$ ,  $\delta S$  – вариации радиуса и площади поверхности капли), в которых не учтено изменение формы капли при варьировании.

В связи с осевой симметрией задачи для ее решения [122] можно воспользоваться полярными координатами с началом в центре окружности периметра смачивания и вертикальной осью  $z$ , перпендикулярной плоскости подложки. Профиль свободной поверхности капли задается функцией  $z(\rho)$ . Без нарушения общности можно считать функцию  $z(\rho)$  однозначной, т. е. рассмотреть случай  $\theta < 90^\circ$  (можно показать, что полученные результаты будут справедливы во всем интервале углов  $\theta$ , если выполнить более громоздкие преобразования, выбрав в качестве независимой переменной  $z$  и задав поверхность капли однозначной при любых  $\theta$  функцией  $\rho(z)$ ).

Равновесная форма капли находится минимизацией функционала (4.2), который с учетом соотношений для объема капли и площадей ограничивающих ее поверхностей записывается следующим образом:

$$F = 2\pi \int_0^r \left[ -p z + \sigma_l(C) (1 + z'^2)^{1/2} + \sigma_{ul}(r) - \sigma_u \right] \rho d\rho, \quad (4.7)$$

$$C = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{z''}{(1 + z'^2)^{3/2}} + \frac{z'}{\rho(1 + z'^2)^{1/2}} \right\}.$$

Слагаемое  $(\sigma_{ul}(r) - \sigma_u)\rho$  в подынтегральном выражении не содержит  $z(\rho)$  и ее производных, т. е. зависимость  $\sigma_{ul}(r)$  определяет только граничные условия и не влияет на форму капли.

Варьирование функционала (4.7) по  $\delta z$  приводит к уравнению Эйлера, которое после почленного интегрирования принимает вид:

$$-\frac{p\rho^2}{2} = \rho(1 + z'^2)^{1/2} \frac{d\sigma_l}{dC} \frac{\partial C}{\partial z'} + \frac{\sigma_l \rho z'}{(1 + z'^2)^{1/2}} - \frac{d}{d\rho} \left[ \rho(1 + z'^2)^{1/2} \frac{d\sigma_l}{dC} \frac{\partial C}{\partial z'} \right]. \quad (4.8)$$

Постоянная интегрирования в (4.8) оказывается равной нулю из условия равенства нулю одного из неинтегральных слагае-

мых  $\delta F$  в точке  $\rho = 0$ . Сложность уравнения (4.8) делает маловероятным его общее решение, что вынуждает прибегнуть к конкретизации зависимости  $\sigma_l(C)$  в виде (4.3). Подстановка в (4.8) соотношения (4.3) и выражений для производных  $d\sigma_l/dC$ ,  $\partial C/\partial z'$  и  $\partial C/\partial z''$  приводит к нелинейному дифференциальному уравнению первого порядка:

$$\left[ z'(1+z'^2)^{-1/2} \right]^2 + \frac{2\rho}{\alpha} \left[ z'(1+z'^2)^{-1/2} \right] + \frac{\rho p^2}{\alpha \sigma_l} = 0, \quad (4.9)$$

решение которого путем разделения переменных дает равновесную форму поверхности капли в виде сферы, усеченной плоскостью  $z = 0$ :

$$(z - z_0)^2 + \rho^2 = R^2. \quad (4.10)$$

Радиус сферы удовлетворяет соотношению

$$p = \frac{2\sigma_l^\infty}{R} \left( 1 - \frac{\alpha}{2R} \right), \quad (4.11)$$

из которого видно, что неопределенный множитель Лагранжа  $p$  есть не что иное, как лапласово давление с поправкой на зависимость  $\sigma(R)$ . Постоянная интегрирования  $z_0 = \pm \sqrt{R^2 - r^2}$  имеет смысл  $z$ -координаты центра сферы (4.10) и определяется из условия  $z(r) = 0$ .

Угол смачивания  $\theta$  можно найти либо из граничных условий, либо, так как функция  $z(\rho)$  определена, из условия минимума свободной энергии капли при постоянном объеме.

Прежде чем перейти к вычислениям, возвратимся к уравнению (4.8), полученному без каких-либо предположений о виде зависимости  $\sigma_l(C)$ . Легко убедиться, что функция  $z(\rho)$  в виде (4.10) является его частным решением, при этом для  $p$  следует извест-

ное в литературе выражение  $p = \frac{2\sigma_l}{R} + \frac{d\sigma_l}{dR}$  для лапласова давления с учетом влияния кривизны на поверхностную энергию [39]. Полученное соотношение (4.11) является его частным случаем для зависимости  $\sigma_l(R)$  в виде (4.3). Отметим также, что сферическая форма капли при монотонной зависимости  $\sigma_l(R)$  с точки зрения физики рассматриваемого явления выглядит наиболее естественной.

Приведенные рассуждения [122] не следует рассматривать как строгое доказательство, однако они дают право обоснованно предположить сферичность свободной поверхности капли и вернуться к решению задачи в общем виде, т. е. с произвольными  $\sigma_l(R)$  и  $\sigma_{ul}(R)$ .

Для нахождения краевого угла как функции  $R$  необходимо выразить поверхностную энергию капли через  $R$  и  $\theta$ :

$$F_s = \pi R^2 \{2\sigma_l(R)(1 - \cos\theta) + [\sigma_{ul}(r) - \sigma_u] \sin^2\theta\}. \quad (4.12)$$

Приравнявая нулю производную  $dF_s/dR$ , можно получить уравнение, которое при учете постоянства объема приводит к условию равновесия микрокапли на подложке:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_u - \sigma_{ul} - R \frac{d\sigma_l}{dR} - \frac{r}{2} \frac{d\sigma_{ul}}{dr}}{\sigma_l + R \frac{d\sigma_l}{dR}}. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13), как и следовало ожидать, отличается от уравнения Юнга (4.1) наличием слагаемых, содержащих производные поверхностной энергии по размеру.

Используя выражения (4.3) и (4.4) для  $\sigma_l(R)$  и  $\sigma_{ul}(R)$ , можно записать соотношение для краевого угла микрочастицы через параметры  $\alpha$  и  $\beta$ , определяющие размерную зависимость соответствующих поверхностных энергий, следующим образом [122]:

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} - \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{2R} \frac{\sigma_{ul}^{\infty}}{\sigma_l^{\infty}} \frac{1}{\sin \theta}. \quad (4.14)$$

Естественно, что в предельном случае при  $\sigma \rightarrow \sigma^{\infty}$  ( $\alpha/R \rightarrow 0$ ,  $\beta/R \rightarrow 0$ ) все полученные выражения переходят в известные соотношения теории капиллярности.

Два последних слагаемых в (4.14) дают поправку к краевому углу смачивания для массивной капли, которая имеет порядок  $1/R$  вдали от крайних значений  $\theta_{\infty} = 0$  (полное смачивание) и  $\theta_{\infty} = \pi$  (полное несмачивание). Вблизи этих предельных значений поправка к  $\theta_{\infty}$  аномально велика. А именно, в случае полного смачивания  $\theta \sim R^{-1/3}$

$$\sin(\theta/2) = (1/2) \left( \beta \sigma_{lu}^{\infty} / R \sigma_l^{\infty} \right)^{1/3}, \quad (4.15)$$

а во втором случае (полное несмачивание) должно выполняться равенство

$$\cos(\theta/2) = (1/2) \left( -\beta \sigma_{lu}^{\infty} / R \sigma_l^{\infty} \right)^{1/3}. \quad (4.16)$$

Из (4.15) следует, что если «большие» капли не смачивают подложку, то малые капли могут ее смачивать. Этот факт является проявлением размерного эффекта. В случае «больших» капель, т. е. при выполнении неравенств  $R \gg \alpha, \beta$ , уравнение (4.14) тождественно эквивалентно классическому уравнению Юнга (4.1). Записать решение уравнения (4.14) в явном виде, т. е. в переменных  $\theta$  и  $R$ , затруднительно, поскольку это уравнение 4-го порядка. Однако, как было показано в первой главе, при наличии экспериментальных зависимостей  $\theta(R)$  можно решить обратную задачу и получить количественные данные о поверхностной энергии микрокапель и межфазной энергии границы микрокапля – подложка.



Для дальнейшего анализа уравнение (4.14) удобно представить в виде простого соотношения

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} + \gamma / R, \quad (4.17)$$

где

$$\gamma = -\alpha + \frac{\beta}{2} \frac{\sigma_{lu}^{\infty}}{\sigma_l^{\infty}} \frac{1}{\sin \theta}. \quad (4.18)$$

Параметр  $\gamma$  в виде (4.18) через размерные параметры  $\alpha$  и  $\beta$  определяет в явном виде размерную зависимость краевого угла смачивания для малой частицы на подложке.

Таким образом, из предположения, что поверхностная энергия микрокапель зависит от их размера следует, что и краевой угол смачивания также является функцией размера частиц. Теперь следует несколько подробнее остановиться на физическом смысле параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , так как именно они обуславливают размерную зависимость соответствующих поверхностных энергий и, следовательно, размерный эффект при смачивании. В соответствии с рассмотрением теоретических аспектов размерной зависимости поверхностной энергии малых капель, которое приведено в подразделе 1.1, поверхностная энергия малой капли определяется уравнением Толмена в виде

$$\sigma(R) = \sigma_{\infty} (1 - \alpha / R), \quad (4.19)$$

где параметр  $\alpha$  имеет физический смысл ширины зоны перехода между любыми конденсированными фазами и для металлов составляет десятые доли нанометров (т. е. по порядку величины это фактически радиус экранирования). Например, оценка параметра  $\alpha$  в рамках электронной теории поверхностной энергии металлов дает значение  $\alpha \approx 0,3$  нм [44, 45].

Физический смысл размерного параметра  $\beta$  был впервые определен в работе [97] следующим образом. В переходном слое границы раздела фаз микрочастица – подложка можно выде-

лить две области так, что энергия взаимодействия частиц в них будет различаться: 1) кольцевая область, прилежащая к периметру смачивания и имеющая ширину порядка эффективного радиуса взаимодействия частиц, и 2) область внутри кольца. Если  $E_1, S_1$  и  $E_2, S_2$  – межфазная энергия и площадь внутренней области и кольцевого слоя соответственно, тогда для удельной межфазной энергии границы раздела микрокапля – подложка можно записать

$$\sigma_{lu} = \frac{E_1 + E_2}{S_1 + S_2} = \frac{E_1}{S_1} \left( 1 + \frac{E_2}{E_1} \right) \left( 1 - \frac{S_2}{S_1} \right) \approx \sigma_{lu}^{\infty} (1 - \beta/R) \quad (4.20)$$

$E_2/E_1 \sim S_2/S_1 \sim 1/R$ . Ясно, что при таком рассмотрении параметр  $\beta$  имеет физический смысл ширины кольцевой области, прилежащей к линии раздела подложка – капля – вакуум.

#### **4.2. Размерные зависимости угла смачивания и энергии поверхности раздела твердое тело – жидкость**

Первые экспериментальные данные об изменении краевого угла смачивания с уменьшением размеров жидких капель были получены в работе [125], в которой электронно-микроскопически исследовалось смачивание малыми каплями диффузионного вакуумного масла и гидрооксихлорида титана тонких нитей асбеста и окиси ванадия (эти контактные системы соответствуют случаю  $\theta < 90^\circ$ ). Было установлено, что угол  $\theta$  зависит как от размера капли  $R$ , так и от радиуса нити  $r_u$ , причем улучшение смачивания происходит при уменьшении  $R$  или увеличении  $r_u$ . Это явление наблюдалось для исследованных контактных систем при размерах капель менее 1000 нм и нитей диаметром менее 200 нм. Полученные в работе [125] результаты указывают на размерную зависимость поверхностных энергий контактирующих фаз, однако, вследствие сложности рассматриваемой системы

(наличие двух переменных параметров  $R$  и  $r_u$ ), имеющихся данных недостаточно для количественного анализа.

Теоретически вопрос о смачивании малой каплей тонкой нити рассматривался в работах [94, 126], где из условий минимума свободной энергии системы с учетом размерных зависимостей поверхностной энергии капли  $\sigma_l(R)$  и адгезионного натяжения  $\sigma_u - \sigma_{ul} = f(r_u)$  было получено уравнение, связывающее равновесное значение краевого угла с радиусами капли и нити:

$$\frac{\cos \theta}{\cos \theta_\infty} = \frac{1 - \alpha/2r_u}{1 - 2\alpha/R}. \quad (4.21)$$

Здесь  $\alpha$  – параметр, определяющий размерную зависимость поверхностной энергии жидкой фазы, а  $\theta_\infty$  – значение угла смачивания при  $R \rightarrow \infty$  и  $r_u \rightarrow \infty$ .

Анализ, выполненный авторами работ [94, 126], показывает, что при  $\alpha > 0$  смачивание должно улучшаться как с уменьшением размера капли, так и при увеличении радиуса нити, то есть соотношение (4.21) качественно верно описывает обнаруженное экспериментально в работе [125] изменение краевого угла. Совпадение экспериментальных данных [125] с теоретическими следствиями, полученными в предположении  $\alpha > 0$  [94, 126], свидетельствует о понижении поверхностной энергии жидкой капли с уменьшением ее размера.

Экспериментальные работы, посвященные изучению зависимости  $\theta(R)$  для микрокапель на плоской подложке, появились сравнительно недавно, когда были разработаны надежные электронно-микроскопические методы измерения краевых углов.

Впервые размерный эффект при смачивании малыми металлическими каплями поверхности плоской твердой подложки экспериментально был обнаружен для островковых вакуумных конденсаторов олова и индия на аморфной углеродной подложке

[97, 104]. Островковые пленки получались путем испарения и конденсации олова и индия по механизму пар – жидкость на аморфных углеродных подложках в вакууме  $1 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст., создаваемом при помощи сорбционных угольных насосов и геттер-ионного насоса типа «орбитрон». Сочетание методов оптической и электронной микроскопии [77] позволило определить краевые углы смачивания частиц радиусом  $(1-10^4)$  нм.

Измерения краевых углов смачивания для частиц микронных размеров выполнялись следующим образом. На скол (001) монокристалла NaCl в вакууме напылялся сплошной слой углерода, а затем без нарушения вакуума по механизму пар – жидкость конденсировался исследуемый металл (температура подложки в случае олова 520 K); при этом на подложке образуются жидкие частицы, наиболее вероятный размер которых определяется количеством сконденсированного металла. Полученные образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры, и затем подложки с закристаллизовавшимися частицами исследовались в оптическом микроскопе. Применение в качестве подложкодержателей монокристаллов NaCl позволяло делать поперечные сколы и измерять параметры профиля частиц. Микроскопические измерения параметров профиля частиц размером  $(2-25) \cdot 10^3$  нм указывают на сферичность их формы.

Согласно проведенным измерениям [97], краевой угол для системы Sn/C(пленка) в указанном интервале размеров частиц постоянен и равен  $151^\circ \pm 2^\circ$ , что согласуется с известными данными для микрокапель олова на аморфном углероде [57].

Образцы для электронно-микроскопических исследований препарировались аналогичным способом. Для измерения краевого угла применялись метод «свертки» и метод фотометрического анализа снимков [77]. Эти измерения показали, что частицы размером 10–100 нм также имеют форму шарового сегмента

и для частиц радиусом  $R > 30$  нм величина угла  $\theta$  близка к значению для частиц микронных размеров. Так как точность измерений  $\theta$  методом свертки понижается с уменьшением размеров частиц, то дальнейшие измерения были выполнены с помощью специально разработанного для этих целей метода, основанного на фотометрическом анализе электронно-микроскопических снимков на просвет (см. подраздел 3.1).

Результаты измерений  $\theta$  для олова на углеродной подложке приведены на рис. 4.1а, из которого видно, что для больших частиц ( $R > 30$  нм) значения, полученные методом свертки и методом фотометрирования, хорошо согласуются между собой и близки к соответствующим величинам для частиц микронных размеров. При уменьшении размеров частиц ( $R < 30$  нм) наблюдается уменьшение краевого угла.

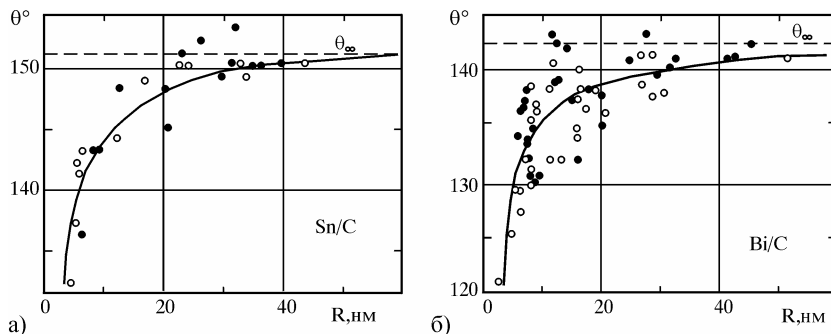


Рис. 4.1. Зависимости краевого угла смачивания от радиуса частиц Sn (а) [97] и Bi (б) [68] на аморфной углеродной подложке, полученные методом свертки (○) и методом фотометрирования (●)

Позже в работах [68, 69, 103, 128, 129] были выполнены исследования смачивания в системах «островковая пленка металла (Bi, Pb, Au) – аморфная пленка углерода» и «Pb – аморфная пленка кремния» в зависимости от размера частиц. В указанных системах, как и в случае олова и индия на углеродной подложке, практически отсутствует растворимость в твердом и жидком сос-

тояниях, т. е. подложка по отношению к исследуемым металлам является изотропной и химически нейтральной. В различных экспериментах вакуум при препарировании пленок находился в пределах  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  мм рт. ст.

Для всех исследованных систем получено, что при размерах частиц  $R > 100$  нм и толщинах аморфных пленок углерода и кремния  $t > 20$  нм, краевые углы смачивания жидких капель в островковых пленках хорошо согласуются с данными для соответствующих контактных систем в массивном состоянии [57]. При размерах частиц  $R < 30$  нм величина  $\theta$  уменьшается, так что  $\Delta\theta = \theta_\infty - \theta \approx (20^\circ\text{--}25^\circ)$  при  $R = (4\text{--}5)$  нм (рис. 4.1, 4.2).

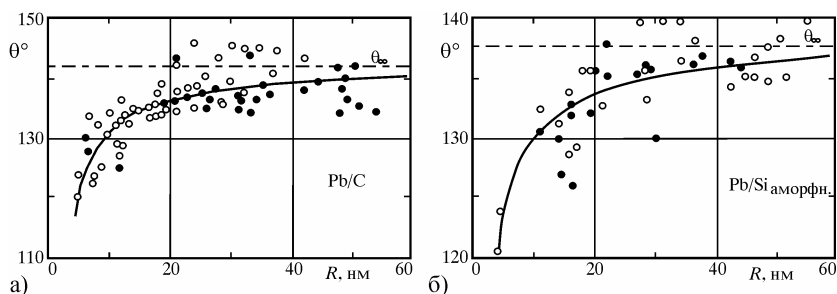


Рис. 4.2. Зависимость краевого угла смачивания от радиуса частиц для островковых конденсатов свинца на аморфных углеродной (а) [68] и кремниевой (б) [69] подложках (○ – данные по методу свертки, ● – по фотометрированию электронно-микроскопических снимков)

Следует отметить, что смачивание микрочастицами золота и серебра углеродных подложек исследовалось электронно-микроскопически методом свертки в работе [131]. Образцы для исследований препарировались конденсацией в вакууме. Для уменьшения плотности островков на подложке применялась электрокинетическая коалесценция в среде  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Было установлено, что для частиц размером 5–100 нм величины  $\theta$  не отличаются от соответствующих значений для массивных образцов. Анализ использованной в работе [131] методики получения

и последующей обработки образцов показывает [69], что этот результат, вероятно, обусловлен тем, что измеренные углы смачивания не соответствуют своим равновесным значениям. Это связано с тем, что образование частиц происходило путем твердофазной коалесценции, о незавершенности которой свидетельствуют перешейки между частицами, наблюдаемые на приведенных в работе [131] электронно-микроскопических снимках.

Известно, что растворенные или адсорбированные на поверхности примеси могут оказывать существенное воздействие на характер физико-химических процессов на границе раздела фаз [58, 92, 132]. Для высокодисперсных систем примесные эффекты должны проявляться в большей мере, поскольку в них с уменьшением характерного размера наблюдается увеличение растворимости по сравнению с массивными образцами [9, 133–138]. Условия препарирования являются технологическим параметром, определяющим в значительной мере содержание примесей в конденсированных пленках. По этой проблеме, как уже неоднократно отмечалось, накоплен обширный фактический материал. Однако смачивание в высокодисперсных системах в этом плане практически не исследовалось, и поэтому представлялось важным [129] определить влияние условий препарирования образцов на краевые углы микрочастиц с целью выяснить, когда определяющим будет размерный эффект. Для решения этих задач в работе [129] были выполнены исследования смачивания углеродных пленок микрочастицами золота, конденсированными в существенно различных вакуумных условиях ( $10^{-3}$  мм рт. ст. и  $3 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст.), создаваемых при помощи безмасляных средств откачки.

В вакууме образование на поверхности подложки монослоя остаточных газов при условии равенства коэффициента конденсации единице при давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. (индекс  $l_0$ )

и  $10^{-9}$  мм рт. ст. (индекс  $hi$ ) происходит в течение  $\tau_{lo} = 10^{-3}$  с и  $\tau_{hi} = 10^3$  с соответственно. Время препарирования островковых пленок золота [69, 129] составляло  $\tau \leq 5$  с, т. е.  $\tau_{lo} \ll \tau \ll \tau_{hi}$ . Как показывают оценки [129], при конденсации в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. атомы золота и атомы примесей из остаточных газов поступают на подложку в отношении 1:100, а в вакууме  $10^{-9}$  мм рт. ст. это отношение составляет  $10^4:1$ . Следовательно, островки золота, полученные в указанных условиях, должны содержать существенно различное количество растворенных газовых примесей (конденсация осуществлялась через жидкую фазу), при этом в вакууме  $10^{-9}$  мм рт. ст. их общее количество в принципе не может превышать 0,01 ат.%. Поскольку островковые пленки золота [69, 129] препарировались при температуре углеродной подложки примерно 1350 К, при которой коэффициент конденсации для большинства остаточных газов очень мал, то реальное содержание примесей будет существенно меньше, чем 0,01 ат.%.

Результаты измерений [69, 129] краевых углов смачивания в системе Au/C приведены на рис. 4.3.

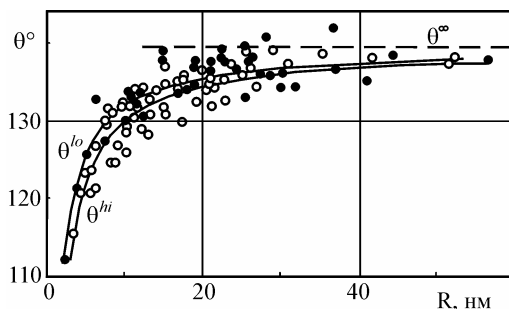


Рис. 4.3. Зависимость  $\theta(R)$  для микрокапель золота, конденсированных в вакууме  $3 \cdot 10^{-9}$  (O) и  $10^{-3}$  (●) мм рт. ст. на углеродной подложке [77, 129]

Как в вакууме  $10^{-9}$  мм рт. ст. ( $\theta^{hi}$ ), так и в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. ( $\theta^{lo}$ ) наблюдается размерный эффект смачивания, проявляющийся в понижении краевого угла смачивания с уменьшением



радиуса капле при  $R < 30$  нм, а при  $R > 40$  нм зависимости  $\theta^{hi}(R)$  и  $\theta^{lo}(R)$  выходят на постоянное значение  $\theta_\infty$ .

Из рис. 4.3 видно, что характер обеих зависимостей в основном такой же, как и для рассмотренных выше контактных систем. Однако, полученные [129] данные указывают, что при фиксированном размере частиц значения краевых углов при конденсации в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. несколько больше, чем в вакууме  $3 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст.

Для анализа этих результатов в работе [129] было использовано условие равновесия малой капли на подложке (4.14), записанное в первом приближении в виде (4.17).

Параметры  $\theta_\infty$  и  $\gamma$  были найдены путем обработки экспериментальных зависимостей  $\theta^{hi}(R)$  и  $\theta^{lo}(R)$  методом наименьших квадратов и составили при конденсации в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст.  $\theta_\infty = 139,4^\circ$  и  $\gamma = 0,88$  нм, а в вакууме  $3 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст.  $\theta_\infty = 139,7^\circ$  и  $\gamma = 1,14$  нм. На рис. 4.3 представлены зависимости  $\theta^{hi}(R)$  и  $\theta^{lo}(R)$ , аппроксимированные уравнением (4.17) с использованием соответствующих величин  $\theta_\infty$  и  $\gamma$ . Из сравнения этих зависимостей следует, что  $\theta^{hi} > \theta^{lo}$  и разность  $\Delta\theta = \theta^{lo} - \theta^{hi}$  также изменяется с размером частиц (рис. 4.4а).

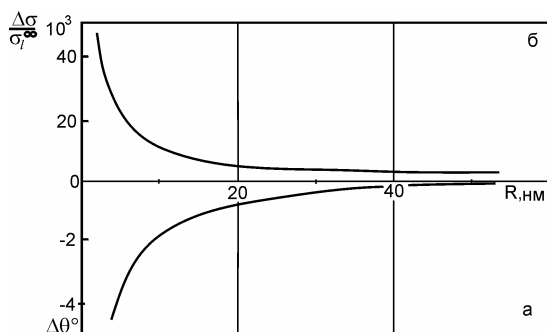


Рис. 4.4. Зависимость разности углов смачивания  $\Delta\theta = \theta^{lo} - \theta^{hi}$  (а) и поверхностных энергий жидкой фазы  $\Delta\sigma = \sigma_l^{lo} - \sigma_l^{hi}$  (б) от размеров частиц для островковой пленки золота на углеродной подложке [129]

Зависимость  $\Delta\theta(R)$  объясняется [129] следующим образом. Если учесть, что островки золота конденсировались при высоких температурах подложки (1350 К), то основное влияние должны оказывать растворенные газовые примеси (так как адсорбция газов при таких температурах пренебрежимо мала). Следовательно, воздействие остаточных газов на угол смачивания должно проявляться через величину  $\sigma_i$ . Это подтверждается полученными данными, так как величины  $\theta_\infty^{lo}$  и  $\theta_\infty^{hi}$  практически совпадают, в то время как параметры  $\gamma^{lo}$  и  $\gamma^{hi}$  оказываются различными. Таким образом, величина давления остаточных газов при препарировании островковых пленок золота незначительно сказывается на значениях поверхностных энергий, соответствующих массивному состоянию (золото, как известно, инертный к остаточным газовым примесям металл), но влияет на размерную зависимость поверхностной энергии.

С использованием экспериментальных зависимостей  $\theta(R)$  и  $\Delta\theta(R)$  в [129] было определено изменение поверхностной энергии  $\sigma_i$ , обусловленное растворенными газовыми примесями.

Полученная [129] зависимость  $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_i}(R)$  представлена на рис. 4.4б,

из которого следует, что с уменьшением размеров частиц  $\Delta\sigma = \sigma_i^{hi} - \sigma_i^{lo}$  возрастает. Поскольку поверхностная энергия металлов понижается с увеличением концентрации растворенных газовых примесей, полученные результаты [129] указывают на увеличение растворимости примесей из остаточных газов с уменьшением размера частиц золота.

Как показывают результаты исследований смачивания в системе Au/C, свойства островковых пленок, даже такого слабочувствительного к влиянию остаточных газов металла, как золото, зависят от условий их получения, даже в тех случаях, когда изменение этих условий не сказывается на соответствующих ха-

характеристиках массивных объектов. Тем не менее даже при конденсации в низком вакууме сохраняется характер зависимости  $\theta(R)$ . Поэтому можно заключить, что приведенные на рис. 4.1–4.3 данные по смачиванию в различных системах, полученные в вакууме  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  мм рт. ст. при безмасляной откачке, свидетельствуют о размерном эффекте смачивания, а не являются следствием влияния примесей.

Результаты исследований смачивания, полученные в [68, 69, 97, 104] и приведенные на рис. 4.1–4.3, представляют самостоятельный интерес, в частности для некоторых практических приложений, но наряду с этим позволяют получить новую физическую информацию о свойствах микрочастиц. В соответствии с результатами подразделов 4.1 и 4.2 по экспериментальным зависимостям  $\theta(R)$  и  $\sigma_d(R)$  можно определить размерную зависимость межфазной энергии границы микрочастица – подложка  $\sigma_{ul}$ .

Для анализа и количественной обработки результатов по размерному эффекту смачивания в островковых пленках следует теперь воспользоваться уравнением (4.14) [51]. При этом на первом этапе анализа можно предположить, что зависимость  $\theta(R)$  в координатах « $\cos\theta - 1/R$ » в первом приближении линейна по  $1/R$  в соответствии с выражением (4.17). Обработка экспериментальных точек методом наименьших квадратов подтверждает это предположение и позволяет найти коэффициенты  $\gamma$  по зависимости  $\theta(R)$ , представленной в координатах « $\cos\theta - 1/R$ ». Эти данные для всех изученных в работе систем приведены на рис. 4.5(а, б), из которых следует постоянство коэффициента  $\gamma$  в пределах погрешности измерений.

Таким образом, коэффициент  $\gamma$ , являющийся функцией параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\theta$ , с определенной степенью точности оказывается постоянной величиной, т. е. не зависит от размера частиц. Это

возможно лишь в случае, когда параметры  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\theta$  изменяются с размером частиц таким образом, что их комбинация в виде  $\gamma$  (соотношение 4.18) остается постоянной.

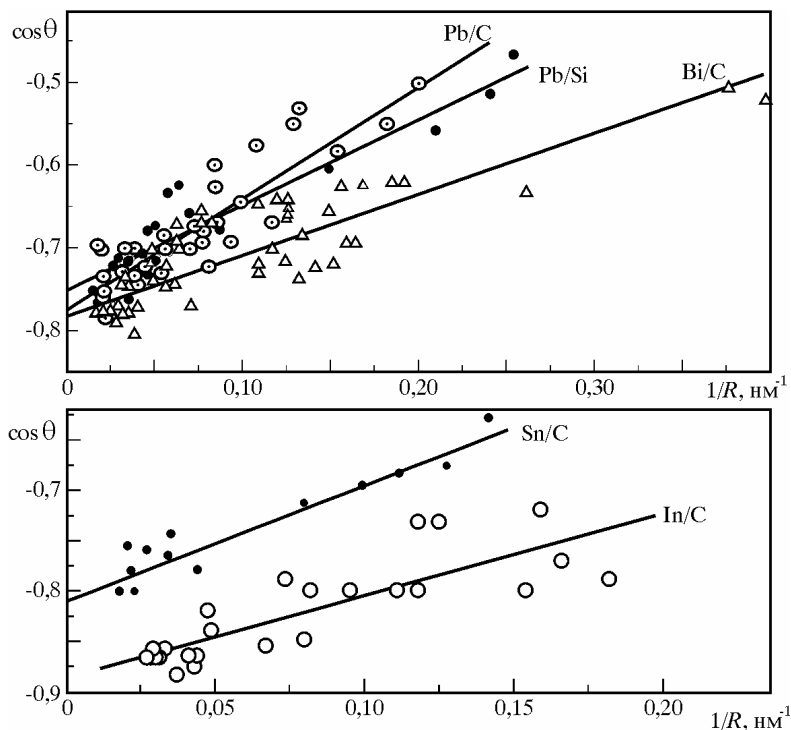


Рис. 4.5. Зависимость краевого угла смачивания от размера жидких микрокапель для различных контактных систем в координатах « $\cos \theta - 1/R$ »

В главе 2 были рассмотрены возможности оценок параметра  $\alpha$  из экспериментальных данных по испарению малых частиц, а также по размерному эффекту при смачивании. При этом оказалось, что для малых частиц он не является постоянной величиной, а также зависит от размера. Экспериментальные значения параметра  $\alpha$  для Pb и Au в табл. 4.1 приведены при фиксированных размерах частиц, а именно при  $R > 20 \text{ nm}$ .

Зная параметр  $\gamma$ , можно также определить величины межфазных энергий границ «микрокапля – подложка»  $\sigma_{lu}^{\infty}$  для изученных контактных пар. Эти данные приведены в табл. 4.1. Следует отметить вполне удовлетворительное согласие величины  $\sigma_{lu}^{\infty}$  для системы Au/C с результатом работы [60], где она определена независимым способом по методике многофазного равновесия ( $\sigma_{lu}^{\infty}(\text{Au/C}) = 970 \text{ мДж/м}^2$ ).

Таблица 4.1

**Результаты по размерному эффекту смачивания  
островковыми пленками металлов аморфных подложек [51]**

Система	$\theta_x, ^\circ$	$\theta_x, ^\circ$ [57]	$\sigma_l^{\infty}, [\text{15}]$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{lu}^{\infty}$ мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma$ , нм	$\beta$ , нм	$\alpha$ , нм (расч.)	$\alpha$ , нм (эксп.)
In/C	143	141	559	566	1,15	0,55	0,27	-
Sn/C	152,4	153	531	574	0,82	0,53	0,28	-
Bi/C	141,0	136	376	407	0,74	0,50	0,30	-
Pb/C	140,9	138	450	463	1,47	0,91	0,29	0,27
Pb/Si	138,7	-	-	-	1,03	-	0,29	0,27
Au/C	138,4	136	1130	955	0,91	1,0	0,24	0,234

Таким образом, из экспериментальных результатов по размерному эффекту смачивания в островковых пленках по зависимости  $\theta(R)$  при известных значениях параметра  $\alpha$  и величине поверхностной энергии  $\sigma_u$ , могут быть определены величина межфазной энергии границы – жидкая микрочастица-подложка и ее размерная зависимость в соответствии с (4.4), т. е. параметр  $\beta$ . Как уже отмечалось, параметр  $\alpha$  может быть найден из данных по кинетике испарения малых частиц [62]. Его можно оценить также, воспользовавшись соотношением  $\alpha \approx 0,916 \cdot v_a^{1/3}$  ( $v_a$  – атомный объем) [39]. Расчет  $\alpha$  по этому соотношению дает значение

$\alpha(\text{Pb}) = 0,29$  и  $\alpha(\text{Au}) = 0,24$  нм, т. е. величины, близкие к найденным экспериментально в работе [62]. Это позволяет в первом приближении использовать указанное соотношение для оценок параметра  $\alpha$  металлов, для которого нет экспериментальных данных по зависимости  $\sigma_s(R)$ . Величина поверхностной энергии углеродной пленки была определена в работе [159] из данных по смачиванию микрокаплями индия, олова и свинца свободных пленок различной толщины и составляет  $\sigma_u = 120 \pm 30$  мДж/м<sup>2</sup>.

Используя эти данные, в работе [51] были определены величины  $\sigma_{ul}$  и параметр  $\beta$ , которые для исследованных систем металл – углеродная подложка приведены в табл. 4.1.

Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  являются положительными, что свидетельствует об уменьшении поверхностной энергии микрочастиц и межфазной энергии на границе с подложкой с уменьшением радиуса. Значения  $\alpha$  примерно соответствуют толщине переходного слоя на границе жидкой фазы с вакуумом. Величина  $\beta$ , характеризующая ширину переходной зоны между жидкой частицей и подложкой и зависящая от природы контактирующих фаз, в 2–4 раза больше  $\alpha$ .

В заключение рассмотрения экспериментальных результатов по размерному эффекту при смачивании в химически инертных системах «металл – аморфный углерод» с высокодисперсной жидкой фазой следует сделать следующие замечания. Во-первых, для исследованных металлов величина параметра  $\alpha$  близка к теоретической оценке  $\alpha = 0,3$  нм, полученной в рамках электронной теории поверхностной энергии металлов [44, 45, 48, 50]. Во-вторых, оценки показывают, что при  $\alpha \approx 0,3$  нм понижение поверхностной энергии существенно для частиц размером порядка нескольких нанометров, при этом относительное уменьшение поверхностной энергии достигает  $\sigma/\sigma_\infty \approx 0,6$ .

Размерные эффекты при смачивании могут наблюдаться и в случае, когда высокодисперсной является твердая фаза, например, в системах типа жидкий металл – тонкая пленка – массивная подложка. Для систем с отсутствием химического взаимодействия, изменяя толщину промежуточной пленки от минимальной, обеспечивающей ее сплошность, до такой, когда пленку можно рассматривать как массивный материал, можно исследовать размерный эффект, связанный с изменением поверхностной энергии пленки с уменьшением ее толщины. Такие исследования были выполнены в работах [69, 130].

Для экспериментов [69, 130] была выбрана система «островковый конденсат олова – углеродная пленка – монокристалл KCl», в которой толщину углеродной пленки изменяли в пределах  $2 < t < 30$  нм. Образцы препарировались путем испарения и конденсации углерода и олова в вакууме  $4 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. на подложки из монокристаллов KCl при температуре 520 К. Геометрия взаимного расположения испарителей и подложки выбиралась такой, которая обеспечивала в одном эксперименте получение образцов с существенно различной толщиной пленок углерода. Измерения углов проводились на закристаллизовавшихся каплях размером более 40 нм, чтобы исключить размерную зависимость краевого угла.

Было установлено, что при малых толщинах пленок углерода величина  $\theta$  стремится к значению, соответствующему смачиванию поверхности чистой монокристалльной подложки, т. е.  $\theta(\text{Sn/C/KCl}) \rightarrow \theta(\text{Sn/KCl})$  при  $t \rightarrow 0$ , а при больших  $t$  угол соответствует смачиванию оловом компактного материала пленки, т. е.  $\theta(\text{Sn/C/KCl}) \rightarrow \theta(\text{Sn/C})$  (рис. 4.6а).

Интервал толщин пленок углерода, в котором происходит изменение  $\theta$  в указанных пределах, составляет  $2,5 < t < 7$  нм. Электронно-микроскопические исследования чистых пленок уг-

лерода указывают на их сплошность при уменьшении толщины вплоть до 1,5–2 нм.

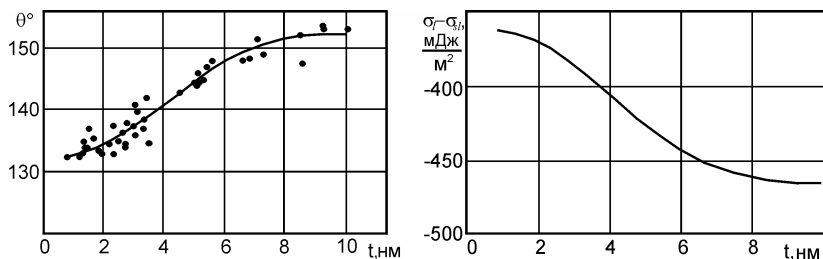


Рис. 4.6. Зависимость краевого угла смачивания (а) и адгезионного натяжения (б) от толщины углеродной пленки для системы Sn/C/KCl [69, 130]

Проведенные исследования [69, 130] позволили предположить, что зависимость  $\theta(t)$ , в соответствии с выражением (4.1), обусловлена изменением поверхностной энергии углеродных пленок с уменьшением их толщины. Так как при уменьшении  $t$  изменяется не только поверхностная энергия пленки  $\sigma_u$ , но и межфазная энергия границы раздела пленка – частица  $\sigma_{ul}$ , то зависимость  $\theta(t)$  в системе Sn/C/KCl, строго говоря, отражает изменение адгезионного натяжения  $\sigma_u - \sigma_{ul}$  при уменьшении толщины углеродной пленки, находящейся на поверхности кристалла KCl. На рис. 4.6б приведена зависимость адгезионного натяжения от толщины пленок углерода для системы Sn/C/KCl, рассчитанная по данным  $\theta(t)$ . Увеличение адгезионного натяжения при уменьшении толщины углеродной пленки свидетельствует об уменьшении ее поверхностной энергии в предположении, что межфазная энергия границы тонкая пленка – капля уменьшается при уменьшении толщины, как это имеет место для границы подложка – микрочастица с уменьшением радиуса частицы.



### 4.3. Размерный эффект при смачивании упругодеформируемой подложки

Наблюдаемое уменьшение краевого угла  $\theta$  с уменьшением радиуса капли объясняется размерной зависимостью  $\sigma_l$  и  $\sigma_{lv}$ , вызванной возрастанием относительного вклада граничных областей, свойства вещества в которых существенно отличаются от объемных. Однако на параметры смачивания также оказывает влияние упругая деформация подложки силами поверхностного натяжения жидкости, которая не учитывалась выше при получении уравнений (4.13) и (4.14). Влияние деформации на угол  $\theta$  в случае, когда подложкой является тонкая пленка, подробно рассмотрено в работе [139], а для упругого полупространства – в [140]. В силу использованного приближения полученные в работе [140] результаты неприменимы для капель размером менее 20–50 нм, т. е. когда наблюдается размерный эффект смачивания. В работе [141] решена задача об определении значения равновесного угла смачивания  $\theta$  для микрокапли радиусом менее 50 нм с учетом упругой деформации подложки.

Рассмотрим каплю объемом  $V$ , помещенную на упругое изотропное полупространство [141]. Со стороны капли на тело действуют две силы: поверхностного натяжения и гидростатического давления. Предположим, что сила поверхностного натяжения жидкости равномерно распределена по кольцу с внешним радиусом  $r$  и шириной  $\tau$ , где  $r$  – радиус периметра смачивания, а  $\tau$  имеет смысл эффективной толщины граничного слоя жидкости (рис. 4.7). Гидростатическое давление под каплей может быть записано следующим образом:

$$p = \frac{2\sigma_l}{\tau} \int_{R-\tau}^R \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{2\sigma_l}{\tau} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right); \quad (4.22)$$

здесь  $R = r/\sin\theta$  – радиус кривизны поверхности капли,  $\rho$  – полярная координата, отсчитываемая от вертикальной оси капли.

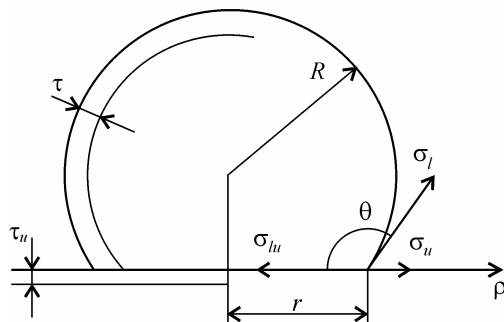


Рис. 4.7. Схематическое изображение капли на подложке

Давление в области периметра смачивания направленно по нормали к поверхности, его тангенциальной составляющей можно пренебречь, так как для равновесного значения краевого угла она полностью компенсируется силами поверхностного натяжения  $\sigma_{lu}$  и  $\sigma_{ul}$ , а при небольших отклонениях  $\theta$  ее вклад, как показывают оценки, незначителен. Таким образом, давление со стороны капли на подложку можно записать в виде

$$p(\rho) = \begin{cases} -\frac{2\sigma_l}{\tau} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right) & \rho \leq r - \tau; \\ \frac{2\sigma_l}{\tau} \frac{(r - \tau)^2}{2r\tau - \tau^2} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right) & r - \tau < \rho \leq r; \\ 0 & \rho > r. \end{cases} \quad (4.23)$$

Упругая деформация рассчитывается по формуле из [161], которая в полярных координатах приобретает следующий вид:

$$U(\rho) = \frac{(1 - \nu^2)}{\pi E} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{p(\rho')}{\xi} \rho' d\rho' d\varphi, \quad (4.24)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $E$  – модуль Юнга,  $\xi$  – расстояние от точки  $(\rho, \varphi)$  до элемента площади  $d\rho d\varphi$ .

Соответствующая этой деформации упругая энергия определяется выражением

$$W = \pi \int_0^r p(\rho) U(\rho) \rho d\rho. \quad (4.25)$$

Равновесные параметры системы могут быть определены путем минимизации функционала свободной энергии:

$$F = -pV + \sigma_l S_l + \sigma_{lu} S_{lu} + \sigma_u S_u + W \quad (4.26)$$

здесь  $p$  – неопределенный множитель Лагранжа, учитывающий постоянство объема капли,  $S_b$ ,  $S_{lu}$ ,  $S_u$  – площади соответствующих поверхностей раздела. На искривленной поверхности их можно записать в виде

$$S_{lu} = 2\pi \int_0^r \sqrt{1 + \frac{\partial U(\rho)^2}{\partial \rho}} \rho d\rho, \quad S_u = 2\pi \int_r^\infty \sqrt{1 + \frac{\partial U(\rho)^2}{\partial \rho}} \rho d\rho. \quad (4.27)$$

Эффективная площадь поверхности жидкой фазы находится как  $S_l = V_c / \tau$  ( $V_c$  – объем поверхностного слоя жидкости), т. е.

$$S_l = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta') \left[ 1 - \frac{\tau}{R} (1 - \cos \theta' - \cos^2 \theta') \right], \quad (4.28)$$

где  $\theta'$  – краевой угол на деформированной подложке; его связь с углом смачивания на плоской поверхности следует из решения

$$\text{уравнения} \quad V = V' + V'', \quad \text{где} \quad V' = \frac{\pi r^3}{3} \frac{(1 - \cos \theta')^2 (2 + \cos \theta')}{\sin^3 \theta'}$$

и  $V'' = 2\pi \int_0^r [U_{\max} - U(\rho)] \rho d\rho$  – части объема выше и ниже уровня

периметра смачивания соответственно.

Можно отметить, что формула (4.28) определяет площадь гиббсовской поверхности натяжения. Соответствующий  $S_l$  радиус кривизны определяется следующим выражением:

$$R' = R \left( 1 - \frac{\tau}{2R} (1 - \cos \theta - \cos^2 \theta) \right).$$

Коэффициент поверхностного натяжения жидкости, как известно, определяется избыточной энергией молекул граничного слоя. Для большой капли, в рамках предложенной модели, она равна

$$\Delta\mu_c^\infty = \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \omega^l,$$

где  $\omega^l$  – атомный объем жидкости. С уменьшением капли гидростатическая энергия, приходящаяся на один атом, возрастает

$$\Delta\mu_v^{pv} = \omega^l p = \omega^l \left( -2 \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \ln \left( 1 - \frac{\tau}{R} \right) \right).$$

Вклад гидростатической энергии для молекул поверхностного слоя – величина второго порядка малости по  $\tau/R$ , поэтому ею можно пренебречь. Таким образом, избыточная энергия атомов поверхностного слоя с удержанием членов порядка  $\tau/R$

$$\Delta\mu_c = \Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu_v^{pv} = \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \omega^l \left( 1 - 2 \frac{\tau}{R} \right),$$

а соответствующий ей коэффициент поверхностного натяжения

$$\sigma_l = \sigma_l^\infty \left( 1 - 2 \frac{\tau}{R} \right). \quad (4.29)$$

Аналогичным соотношением  $\sigma_l = \sigma_l^\infty (1 - \delta/R)$  в работе [51] была аппроксимирована размерная зависимость  $\sigma_l$  по экспери-

ментальным данным о скорости испарения микрокапель. Используя результаты этой работы и очевидное соотношение

$$\tau = \delta/2, \quad (4.30)$$

можно найти толщину поверхностного слоя  $\tau$ , необходимую для расчета упругой деформации.

Размерная зависимость  $\sigma_{lu}$  оценивается аналогичным образом. Введем эффективную толщину переходного слоя подложка – жидкость  $\tau_u$ . Энергия, приходящаяся на один атом граничного слоя, равна

$$\mu_c^u = \frac{\sigma_{lu}}{\tau_u} \omega^u + \mu_0^u;$$

здесь  $\omega^u$  – атомный объем вещества подложки, а  $\mu_0^u$  – химический потенциал ее атомов. Введем коэффициент  $\eta$ , характеризующий относительный вклад жидкой фазы в избыточную энергию межфазного слоя капля – подложка. Тогда на один атом приходится энергия

$$\Delta\mu_c^{u\infty} = \frac{\sigma_{ul}^\infty}{\tau_u} \omega^u + \mu_0^u - \frac{\mu_0^u + \eta\mu^l}{1 + \eta} = \frac{\sigma_{ul}^\infty}{\tau_u} \omega^u + \frac{\eta}{1 + \eta} (\mu_0^u - \mu^l),$$

где  $\mu^l$  – химический потенциал атомов жидкости. Поверхностные эффекты изменяют потенциал твердой фазы на величину  $\Delta\mu^u = \omega^u p$ , а жидкой на

$$\Delta\mu^l = \begin{cases} \omega^l p & \rho \leq r - \tau \\ \omega^l \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} & r - \tau < \rho \leq r \end{cases};$$

здесь  $p$  определяется выражением (4.23); таким образом, учитывая воздействие капли, получим

$$\Delta\mu_c^u = \Delta\mu_c^{u\infty} + \frac{\eta}{1 + \eta} (\omega^u p - \Delta\mu^l).$$

Рассмотрим отдельно области  $\rho \leq r - \tau$  и  $r - \tau < \rho \leq r$ . В области  $\rho \leq r - \tau$  давление  $p$  определяется выражением (4.22), и избыток энергии атомов поверхностного слоя равен

$$\Delta\mu_c^u = \Delta\mu_c^{u\infty} + \frac{\eta}{1+\eta} p(\omega^u - \omega^l),$$

а соответствующий коэффициент  $\sigma_{lu}$  имеет вид:

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty + \tau_u \frac{\eta}{1+\eta} \frac{\sigma_l^\infty}{R} \left(1 + \frac{\tau}{R}\right) \left(1 - \frac{\omega^l}{\omega^u}\right). \quad (4.31)$$

Аналогичное рассмотрение области  $r - \tau < \rho \leq r$  приводит к следующему результату:

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty - \rho \frac{\eta}{1+\eta} \left[ \frac{\sigma_l^\infty}{R} \frac{(r-\tau)^2}{2r\tau - \tau^2} \left(1 + \frac{\tau}{R}\right) + \frac{\omega^l}{2\omega^u} \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \right]. \quad (4.32)$$

Объединяя выражения (4.31) и (4.32), окончательно получим размерную зависимость:

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty \left[ 1 - \frac{\tau_u}{R} \frac{2\eta}{1+\eta} \frac{\sigma_l^\infty}{\sigma_{ul}^\infty} \frac{\omega^l}{\omega^u} (1 + \sin \theta) \right]. \quad (4.33)$$

Выражения (4.25), (4.27)–(4.29), (4.33) определяют все величины, входящие в функционал свободной энергии (4.26). Но в формулы для поверхностных энергий входят параметры  $\tau$  и  $\tau_u$  – толщины переходных слоев жидкость – пар и подложка – жидкость соответственно. С учетом соотношения (4.30) было использовано значение  $\tau = 0.24$  нм [51], а для определения коэффициента  $2\tau_u\eta/(1+\eta)$  проведено сопоставление величины угла  $\theta$ , найденной путем минимизации функционала (4.26), с экспериментально наблюдаемым значением в точке  $R=10$  нм. Полученная таким образом толщина граничного слоя подложки, в предположении равного вклада фаз, составляет  $\sim 0.1$  нм, что согласу-

ется с известными представлениями о структуре поверхностного слоя. Рассчитанная на ЭВМ зависимость краевого угла смачивания от радиуса капли для системы Au/C представлена на рис. 4.8 (кривая 1), там же приведены экспериментальные значения  $\theta$  по данным работ [51, 129], кривая 2, относительно пунктирной линии  $\theta^\infty$ , соответствует вкладу в эту зависимость энергии упругой деформации подложки.

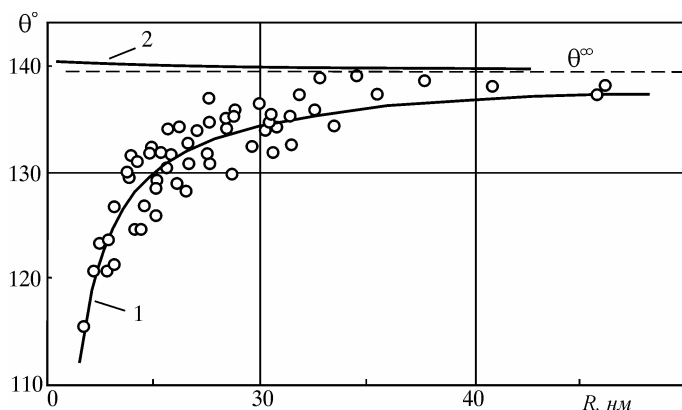


Рис. 4.8. Зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  от радиуса капли  $R$  в системе Au/C [141]. Кривая 1 – равновесные значения  $\theta$ , 2 – вклад упругой деформации, точки – экспериментальные данные [51, 129], пунктир – асимптотика для макроскопической капли

Видно, что влияние упругой деформации незначительно и уменьшение краевого угла в основном определяется размерной зависимостью удельных энергий поверхностей раздела. Однако, как следует из выражения (4.25), вклад упругой энергии пропорционален  $1/E$ , поэтому для подложек с малым модулем Юнга упругая деформация может оказаться существенной; оценки показывают, что для подложек с модулем Юнга  $E \sim 10^9$  Н/м<sup>2</sup> дополнительное отклонение краевого угла смачивания для малых капель может достигать 5–6 градусов.

#### **4.4. Гистерезис смачивания у конденсированных микрокапель**

Как показано выше, размерная зависимость поверхностной энергии жидкой фазы  $\sigma_l$  может быть обнаружена при измерениях краевого угла смачивания  $\theta$ , который связан с  $\sigma_l$  уравнением Юнга. Также изменение  $\sigma_l$  с размером капли обнаруживается при анализе результатов по ее испарению при постоянной температуре, скорость которого у достаточно малых капель пропорциональна  $\exp(\sigma_l/r)$  [51, 62, 68]. При этом на кривой испарения, как правило, присутствуют периодические отклонения экспериментальных точек от плавной зависимости. В работах по непосредственному измерению краевого угла смачивания также наблюдаются колебания  $\Delta\theta \sim 10\text{--}15^\circ$ , в то время как точность применяемых методов свертки и фотометрирования составляет  $3\text{--}5^\circ$  [77]. И в том, и в другом случае причиной таких отклонений может быть гистерезис смачивания. Суть этого явления состоит в фиксации периметра смачивания, что в некоторых условиях, например, при испарении, существенно меняет поведение жидкой капли. В работе [142] рассматриваются причины, обуславливающие этот эффект для микрокапель, и выполнена оценка влияния гистерезиса смачивания на параметры системы капля – подложка.

Изучению гистерезиса смачивания посвящен ряд работ [143, 144]; наиболее общими причинами этого эффекта считаются микронеровности и неоднородность подложки [144]. Однако многие допущения, положенные в основу этих работ, например, высота микронеровностей  $\sim 1,25$  мкм, неприменимы к микрокаплям. В некоторых системах [144] фиксация периметра смачивания достигается частичным взаимным растворением твердой и жидкой фаз. Тем не менее, гистерезис может наблюдаться и для систем с пренебрежимо малой взаимной растворимостью, таких как



Аи/С. Некоторыми авторами [143] отмечалось, что при высоких температурах под действием вертикальной составляющей силы поверхностного натяжения жидкости подложка может пластически деформироваться. При этом в зоне тройного контакта образуется выпуклый рант. Сравнение различных механизмов массопереноса на малых ( $\sim 10^{-8}$  м) расстояниях [145] позволяет сделать вывод об определяющей роли поверхностной диффузии. В области тройного контакта сила поверхностного натяжения жидкости вызывает локальное снижение химического потенциала  $\Delta\mu_p$ , соответствующее приложенному давлению  $\Delta\mu_p = -\sigma_l/\tau$ . Известно также, что химический потенциал атомов на искривленной поверхности имеет добавку  $\Delta\mu_c = \sigma_{lu}C$  ( $\sigma_{lu}$  – удельная поверхностная энергия границы раздела подложка – жидкость,  $C$  – кривизна). Таким образом, энергетически выгодное выравнивание градиента химического потенциала подложки может осуществляться путем ее искривления. Оценим характерное время такой деформации. Как следует из работы [145], скорость деформирования равна

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{D_S \omega^S n_0}{kT} \frac{\partial^2 \mu}{\partial S^2}, \quad (4.34)$$

где  $D_S$  – коэффициент поверхностной диффузии,  $n_0$  – поверхностная концентрация атомов подложки,  $\omega^S$  – их объем. Изменение химического потенциала  $\mu$  на поверхности  $S$  происходит, главным образом, в области периметра смачивания на расстоянии порядка ширины зоны тройного контакта, которую в первом приближении можно считать равной толщине переходного слоя жидкости  $\tau$ .

Выравнивание химического потенциала  $\Delta\mu = \Delta\mu_p + \Delta\mu_c = 0$  в идеализированном случае достигается при кривизне  $C = \frac{\sigma_l}{\sigma_{lu}} \frac{1}{\tau}$ .

Необходимо отметить, что в области тройного контакта величини

на  $\sigma_{li}$  должна отличаться от своего макроскопического значения и, по всей видимости, составляет нечто среднее между  $\sigma_{li}$  и  $\sigma_u$ . Высота ранта  $h$  с кривизной  $C$ , к примеру, для микрокапли золота на углеродной подложке составит тогда  $h \sim 0,1-0,2$  нм. Принимая  $D_S \sim 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с,  $kT \sim 1,6 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $n_0 \sim 1,5 \cdot 10^{19}$  м<sup>-2</sup>,  $\omega^S \sim 1,7 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>,  $\sigma_l \sim 1$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\tau \sim 10^{-9}$  с, получим характерное время деформирования:

$$t_C = h \frac{kT}{D_S n_0 \omega^S} \frac{\tau^3}{\sigma_l} \approx 10^{-1} \text{ с}.$$

Таким образом, принимая во внимание время эксперимента (обычно  $\sim 10^2-10^3$  с), можно сделать вывод, что рант успевает образовываться даже при довольно частых скачках периметра смачивания. То есть можно сказать, что капля сама создает микронеровности подложки. В качестве примера на рис. 4.9а показан сектор подложки, рассчитанный как решение дифференциального уравнения (4.34); для наглядности масштаб по вертикальной оси несколько увеличен. При рассмотрении гистерезиса смачивания будем считать, что профиль подложки имеет вид рис. 4.9б; из сравнения рис. 4.9а и рис. 4.9б видна правомерность такой аппроксимации.

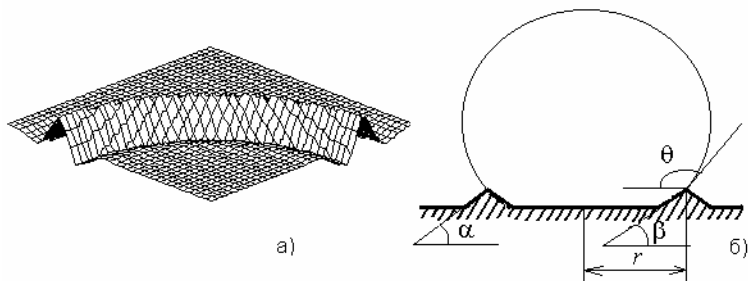


Рис. 4.9. Профиль подложки после деформации:  
 а) полученный как решение уравнения (4.34),  
 б) принятый в работе для анализа гистерезиса [142]

Энергетически выгодное положение определяется минимумом функционала свободной энергии  $F$ :

$$F = \sigma_l S_l + (\sigma_u - \sigma_{ul}) S_{ul} + W - pV + \mu N;$$

здесь  $W$  – энергия упругой деформации подложки;  $S_l$ ,  $S_{ul}$  – площади поверхностей раздела соответствующих фаз. В приближении  $r \gg \tau$ , то есть когда толщина переходного слоя гораздо меньше радиуса периметра смачивания  $r$ , указанные площади определяются следующими соотношениями:  $S_l = \frac{2\pi r^2}{1 + \cos \theta}$  и  $S_{ul} = \pi r^2$ . Не-

обходимо отметить, что в области периметра смачивания ее нормальная составляющая  $W_n$  практически полностью релаксирует при пластической деформации. Величина  $W_n$  определена в работе [140]:

$$W_n = \frac{3}{4} \frac{\sigma_l^2 r \sin^2 \theta}{\pi E} \left( \ln 2 + \ln \frac{r}{\tau} - \frac{1}{2} \right).$$

Рассмотрим изменение свободной энергии капли  $\delta F$  при изменении ее объема на  $\delta V$  в двух случаях: при постоянном краевом угле  $\theta$  и при фиксированном периметре смачивания  $r$ . Очевидно, что будет реализовано энергетически более выгодное состояние

$$\delta F|_{\theta=\text{const}} = \left[ \sigma_l \frac{\partial S_l}{\partial a} + (\sigma_u - \sigma_{ul}) \frac{\partial S_{ul}}{\partial a} + \frac{\partial W}{\partial a} \right] \frac{\partial a}{\partial V} \delta V - p \delta V + \mu \delta N;$$

$$\delta F|_{r=\text{const}} = \sigma_l \frac{\partial S_l}{\partial \cos \theta} \cdot \frac{\partial \cos \theta}{\partial V} \delta V - p \delta V + \mu \delta N.$$

Частные производные площадей поверхностей раздела на подложке, изображенной на рис. 4.9а, определяются дифференцированием

$$dS_l = -\frac{2\pi r^2}{(1 + \cos \theta)^2} d \cos \theta + 2\pi r \left[ \frac{2}{1 + \cos \theta} + \frac{\sin \gamma}{\sin(\theta - \gamma)} \right] dr ;$$

$$dS_{ul} = 2\pi r \frac{\sin \theta}{\sin(\theta - \gamma)} dr ,$$

$$\text{где } \gamma = \begin{cases} -\beta; & \delta V < 0 \\ \alpha; & \delta V > 0 \end{cases}.$$

Для упругой энергии следует выражение:

$$dW = W_n \frac{2|dr|}{\tau} = 2\pi r \sigma_l \chi |dr| , \quad (4.35)$$

$$\text{где } \chi = \frac{3}{4} \frac{\sigma_l \sin^2 \theta}{\pi^2 E \tau} \left( \ln 2 + \ln \frac{r}{\tau} - \frac{1}{2} \right).$$

Можно показать, что остальные слагаемые, входящие в  $dW$ , имеют порядок малости  $\tau/r$  и потому не учитываются. Производные  $\frac{\partial r}{\partial V}$  и  $\frac{\partial \cos \theta}{\partial V}$  находятся из выражения для объема капли

$$V = \frac{\pi r^3}{3} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{\sin^3 \theta}.$$

$$\frac{\partial r}{\partial V} = \frac{1}{\pi r^2} \frac{\sin^3 \theta}{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}; \quad \frac{\partial \cos \theta}{\partial V} = -\frac{1}{\pi r^3} (1 - \cos \theta)^2 \sin \theta.$$

Значения краевых углов, при которых еще не наблюдается срыв периметра смачивания, могут быть получены из условия его фиксации  $\delta F|_{\theta=\text{const}} > \delta F|_{\alpha=\text{const}}$  в следующем виде:

$$\cos \theta_{\infty} \frac{\sin \theta}{\sin(\theta + \beta)} + \frac{\sin \beta}{\sin(\theta + \beta)} + \chi < \cos \theta \quad \delta V < 0; \quad (4.36)$$

$$\cos \theta_{\infty} \frac{\sin \theta}{\sin(\theta - \alpha)} - \frac{\sin \alpha}{\sin(\theta - \alpha)} - \chi < \cos \theta \quad \delta V > 0; \quad (4.37)$$

здесь  $\theta_\infty$  – равновесный угол смачивания в соответствии с уравнением Юнга, для малых капель следует учитывать его размерную зависимость [51, 68].

Критические углы, соответствующие уравнениям (4.36) и (4.37), называются, соответственно, углами оттекания  $\theta_r$  и натекания  $\theta_a$ . Если не учитывать упругую энергию деформации, они принимают очевидные значения:  $\theta_a = \theta_\infty + \alpha$ ;  $\theta_r = \theta_\infty - \beta$ . Стоит отметить, что вклад релаксировавшей энергии упругой деформации достигает заметных значений, например, для системы Au/C ( $\sigma_l \sim 1$  Дж/м<sup>2</sup>,  $E \sim 4 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>,  $R \sim 10$  нм)  $\chi \sim 0,025$  и при  $\theta \sim 120^\circ$  соответствующая разность  $\theta_a - \theta_r \sim 3^\circ$ .

Таким образом, при изменении объема капли, например, при испарении, ее периметр смачивания будет неподвижным до тех пор, пока выполняется условие (4.36), при этом краевой угол смачивания будет плавно уменьшаться до критического значения  $\theta_r$ . Затем произойдет срыв периметра смачивания и капля примет положение, соответствующее юнговскому значению  $\theta_\infty$ . Довольно быстро на новом положении периметра смачивания образуется новый рант, и процесс повторится. Можно заметить, что при выполнении условия  $r \gg \tau$  величина углов  $\theta_r$  и  $\theta_a$  слабо зависит от радиуса капли. Так, для системы Au/C при его увеличении от 20 до 1000 нм величина этих углов изменяется на  $1^\circ$  за счет увеличения вклада упругой энергии. Иллюстрирует гистерезис смачивания рис. 4.10, на котором показана кривая испарения капли Au, численно рассчитанная как решение уравнения для испаряющейся частицы с учетом меняющегося краевого угла и скачков периметра смачивания. Точками на рисунке отмечены экспериментальные данные [28].

Значительная величина лапласова давления у очень малых (менее 10 нм) капель приводит к тому, что упругая деформация успевает релаксировать не только в области тройного контакта,

но и непосредственно под каплей. В этом случае профиль подложки будет иметь несколько иной вид: наряду с рантом по периметру возможно образование лунки под каплей, что приводит к увеличению величины гистерезиса, при этом разность  $\theta_\infty - \theta_r$  увеличится значительно сильнее, чем  $\theta_a - \theta_\infty$ .

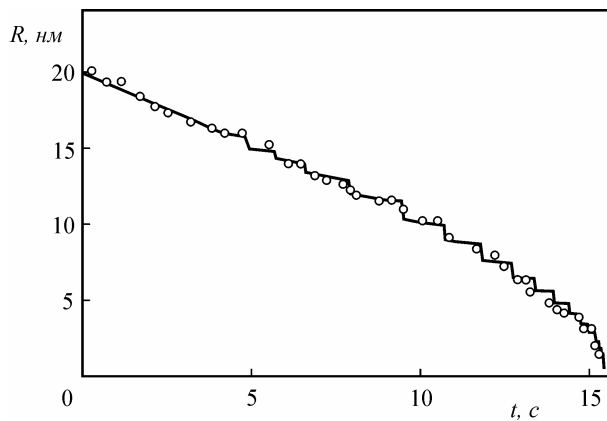


Рис. 4.10. Кривая испарения капли  $Au$  с учетом гистерезиса смачивания, точки — экспериментальные данные [28]

Принимая во внимание размерное уменьшение краевого угла, можно сделать вывод, что, например, для той же системы  $Au/C$  краевой угол малых (2–5 нм) капель может достигать  $65\text{--}70^\circ$  при  $\theta_\infty = 138^\circ$ . Подтверждением этого заключения могут служить полученные из анализа рис. 4.10 размерные зависимости  $\theta - \theta_r$  и  $\theta_\infty - \theta_r$  (рис. 4.11).

Как видно из рис. 4.11б, разность  $\theta - \theta_r$  для малых капель достигает величины  $16^\circ$ , благодаря чему на подложке могут устойчиво существовать капли, к примеру, образовавшиеся в результате слияния, периметр смачивания которых не будет иметь форму окружности вследствие того, что капля может частично оставаться на рантах, образовавшихся до соприкосновения капель.

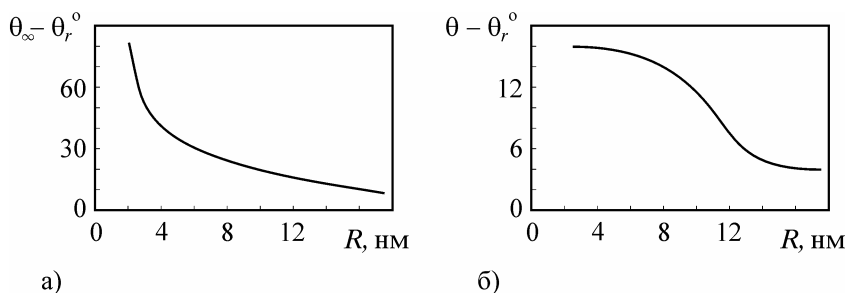


Рис. 4.11. Размерная зависимость отклонения угла оттекания от равновесного значения  $\theta_0$  для массивных капель (а) и с учетом размерного эффекта смачивания (б) в системе  $\text{Au/C}$  [141]

Необходимо отметить, что, как видно из выражений (4.35, 4.36, 4.37), вклад энергии упругой деформации и высота ранта пропорциональны поверхностному натяжению капли  $\sigma_l$ , из чего следует, что для капель с малым  $\sigma_l$  величина гистерезиса будет значительно меньше. Однако в реальных условиях на подложке практически неизбежно присутствуют адатомы посторонних веществ, которым энергетически выгодно, попадая в зону тройного контакта капли с подложкой, оставаться там. Таким образом, при наблюдении микрокапель гистерезис смачивания может быть обнаружен и в таких системах; соответственно, при анализе их поведения также необходимо учитывать возможные отклонения краевого угла смачивания от юнговского значения.

## Выводы

На основании обширных экспериментальных исследований для ряда контактных систем и соответствующего теоретического анализа показано, что размерный эффект при смачивании в высокодисперсных системах имеет общий характер. Для химически инертных систем типа металл – аморфный углерод и металл – аморфный кремний этот эффект проявляется в зависимости краевого угла смачивания от размера микрокапель ме-

талла и приводит к уменьшению углов смачивания с уменьшением размеров частиц.

Решена задача о равновесной форме малой капли на твердой гладкой поверхности с учетом зависимости поверхностной энергии собственно капли и межфазной энергии микрокапля – подложка от характерного размера. Получено уравнение для краевого угла смачивания микрокаплями твердых поверхностей, которое имеет дополнительное к классическому уравнению Юнга-Лапласа размерно-зависимое слагаемое, учитывающее зависимость от размера микрокапель.

Выполненное теоретическое рассмотрение размерного эффекта при смачивании позволило установить, что он является следствием уменьшения поверхностной энергии собственно микрокапель и межфазной энергии границы микрокапля – подложка при уменьшении размеров микрокапель. Показано, что подобного рода исследования позволяют получить информацию о некоторых поверхностных характеристиках микрочастиц, в частности, о ширине переходной границы микрочастица – подложка.



## **Глава 5    Смачивание малыми каплями тонких пленок**

### **5.1. Смачивание в системах островковый конденсат – тонкая пленка – подложка**

Исследования смачивания в нанодисперсных системах металл – металл в зависимости от степени дисперсности жидкой и твердой фаз представляют научный и практический интерес, поскольку дают возможность изучать влияние геометрических и физико-химических параметров на контактное взаимодействие и позволяют целенаправленно управлять смачиванием в различных системах при решении технологических задач.

Среди факторов, определяющих смачивание в дисперсных системах металл – металл, кроме размерных эффектов, связанных с зависимостью поверхностной и межфазной энергии от размеров фаз, можно выделить следующие [69, 122]: несплошность промежуточной пленки и связанная с ней гетерогенность подложки; растворимость компонентов друг в друге; образование химических соединений на границе твердой и жидкой фаз; окисление металлической пленки, степень которого будет определяться физико-технологическими параметрами процесса препарирования образцов. Для поликристаллических пленок следует ожидать зависимости смачивания от соотношения характерных размеров жидких капель и кристаллических зерен в пленке-

подложке вследствие отличия поверхностной энергии для различных граней зерен и др. Таким образом, процессы смачивания в нанодисперсных системах определяются целым рядом параметров, разделить которые достаточно сложно.

Примером исследования влияния дисперсности твердой фазы на краевой угол явились работы, выполненные коллективом авторов [106, 107, 108], в которых изучалось смачивание тонких пленок переменной толщины, нанесенных на массивную подложку. В работах [106, 107] было показано, что в системе «расплав (Ag, Cu, Sn, Pb) – металлическая пленка (Mo, V, Fe) – неметаллическая подложка (сапфир, кварц, графит)» краевой угол линейно изменяется с толщиной промежуточной пленки  $t$  в пределах значений, соответствующих смачиванию неметаллической подложки (при  $t \rightarrow 0$ ) и смачиванию вещества пленки в компактном состоянии (при  $t > t_k$ ). Значения критических толщин  $t_k$ , ниже которых наблюдается изменение краевого угла, для исследованных систем находятся в пределах 20–50 нм.

В работе [108] исследовалось смачивание оловом неметаллических пленок, нанесенных на массивные металлические подложки. Экспериментальные данные показали, что смачивание германия, покрытого углеродом, резко ухудшается с ростом толщины пленок, а начиная с  $t \geq 3$  нм остается неизменным и соответствует смачиванию компактного графита. Полученные результаты объясняются несплошностью пленок углерода при  $t < 3$  нм. В системе Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo, согласно данным работы [108], изменение краевого угла начинается при толщинах пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $t \approx 80$  нм, что, по мнению авторов, объясняется физико-химическим взаимодействием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с молибденом при высоких температурах (1100 К).

Описанные эксперименты по смачиванию в трехкомпонентных системах [106, 107, 108] не позволили установить характер

изменения поверхностной энергии пленки с ее толщиной ввиду сложности процессов взаимодействия расплава с дисперсной твердой фазой. Однако результаты этих исследований открывают пути к целенаправленному управлению смачиванием, что может быть использовано на практике.

В работах [69, 130, 146, 147, 148] проведены исследования смачивания в тройных системах Pb/Ni/[NaCl, Si, GaAs], Sn/[C, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]/KCl, Bi/Fe/KCl в зависимости от толщины металлической пленки ( $2 \text{ нм} < t < 200 \text{ нм}$ ) и размера жидких островков ( $5 \text{ нм} < R < 10^4 \text{ нм}$ ). Выбор таких объектов и пределов изменения параметров  $t$  и  $R$  обусловлен тем, что указанные системы существенно различаются характером взаимодействия: Sn–C, Sn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi–Fe – полная нерастворимость в твердом и жидком состояниях, Sn–Al – растворимость 0,5 вес. % Al в Sn и Pb–Ni – растворимость до 4 вес. % Ni в Pb [149].

Образцы для исследований [69, 130, 146, 147, 148] препарировались следующим образом. На монокристалльные подложки (KCl, NaCl, Si, GaAs) в вакууме  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  мм рт. ст. конденсировалась промежуточная пленка переменной толщины (Al, Fe, Ni, C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), на которую без нарушения вакуума по механизму пар – жидкость конденсировался исследуемый металл (Sn, Bi, Pb). Температура подложки во время конденсации была 653 К для Pb, 523 К для Sn и 560 К для Bi. Взаимное расположение испарителей и подложки позволяло в одном эксперименте получать серию образцов с различной толщиной промежуточной пленки. После охлаждения в вакууме пленки исследовались с помощью электронной и оптической микроскопии. Краевые углы смачивания ( $\theta$ ) измерялись на закристаллизовавшихся каплях с помощью изложенных выше (глава 2) методик [68, 77, 98]. При этом установлено, что угол смачивания зависит от толщины пле-

нок, а в некоторых случаях и от размера островков при постоянной толщине.

Во всех исследованных системах степень смачивания существенно зависит от толщины пленок, но интервал толщин, в котором происходит изменение  $\theta$ , оказывается различным, при этом зависимость  $\theta(t)$  для разных систем обусловлена различными механизмами. Общим для исследованных систем является то, что краевой угол в первом приближении определяется гетерогенностью смачиваемой поверхности и изменяется от величины, соответствующей смачиванию чистой подложки ( $t \rightarrow 0$ ), до значения, соответствующего смачиванию материала пленки в массивном состоянии ( $t > t_k$ ). Критическая толщина  $t_k$ , при которой наблюдается полное экранирование массивной подложки тонкой пленкой, зависит от характера взаимодействия компонентов системы и изменяется от единиц (взаимодействие отсутствует) до десятков и сотен нанометров (растворение пленки в расплаве, образование химических соединений).

Наименьшие значения критической толщины обнаружены у систем с не взаимодействующими компонентами [69, 130] Sn/C/KCl (рис. 4.6а, 5.1) и Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl (рис. 5.1).

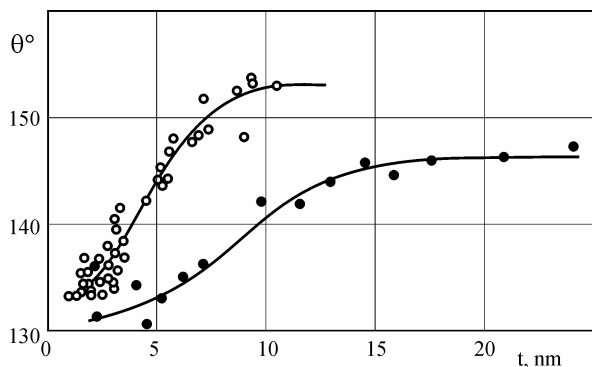


Рис. 5.1. Краевой угол смачивания оловом пленок углерода (○) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) различной толщины, нанесенных на поверхность KCl

Поскольку изменение смачивания в таких системах наблюдается при толщинах пленок менее 10 нм, в данном случае, как отмечено выше (подраздел 4.2), возможно также проявление эффектов, связанных с изменением поверхностной энергии пленки с уменьшением ее толщины. Так, в системе Sn/C/KCl изменение  $\theta$  наблюдается в интервале  $2 < t < 7$  нм. В то же время электронномикроскопические исследования чистых пленок углерода указывают на их сплошность при уменьшении толщины вплоть до 1,5–2 нм. Это дает основания предположить, что зависимость  $\theta(t)$  в системе Sn/C/KCl обусловлена, кроме несплошности углеродных пленок, еще и изменением их поверхностной энергии. Так как при уменьшении  $t$  изменяется не только поверхностная энергия пленки  $\sigma_u$ , но и межфазные энергии границ раздела пленка – частица  $\sigma_{lu}$  и пленка – массивная подложка, то указанная зависимость, строго говоря, отражает изменение адгезионного натяжения  $\sigma_u - \sigma_{lu}$  при уменьшении толщины углеродной пленки, находящейся на поверхности макроскопического монокристалла KCl (рис. 4.66).

Наличие растворения материала промежуточной пленки в жидких каплях вызывает заметное смещение  $t_k$  в область больших значений толщины; примеры изменения краевого угла смачивания в таких системах приведены на рис. 5.2.

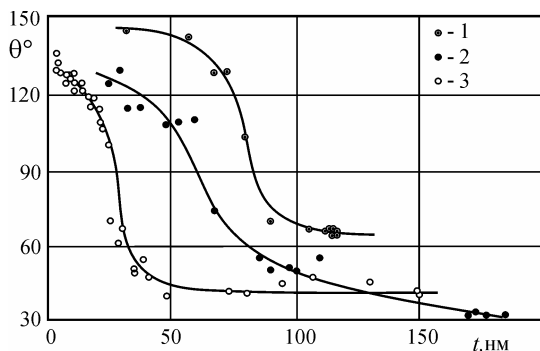


Рис. 5.2. Зависимость  $\theta(t)$  для систем Bi/Fe/KCl (1), Sn/Al/KCl (2), Pb/Ni/NaCl (3) [69]

В системе Pb/Ni/NaCl в интервале толщин пленок никеля 5–40 нм происходит изменение  $\theta$  в пределах  $\theta \rightarrow \theta_{\text{Pb/NaCl}}$  при  $t < 5$  нм и  $\theta \rightarrow \theta_{\text{Pb/Ni}}$  при  $t > 40$  нм, т. е. при малых толщинах пленок никеля величины  $\theta$  стремятся к значению, соответствующему смачиванию чистой подложки NaCl, а при больших  $t$  угол  $\theta$  соответствует смачиванию жидким металлом массивного никеля. Электронно-микроскопические и электронографические исследования показывают, что зависимость  $\theta(t)$  в основном обусловлена растворением никеля в свинце, которое приводит к несплошности пленок никеля; т. е. при некоторых толщинах пленок подложка становится гетерогенной. Поскольку растворимость в системе Pb–Ni ограничена, то степень гетерогенности подложки будет зависеть от толщины пленки, что и обуславливает наблюдаемую зависимость  $\theta(t)$ .

В системе Pb/Ni/Si изменение  $\theta$  с толщиной пленки происходит, в основном, в интервале  $10 < t < 40$  нм, однако, в отличие от системы Pb/Ni/NaCl, при толщинах пленок никеля 30–80 нм наблюдается значительный разброс значений углов смачивания как для отдельных капель свинца, так и для усредненных по образцу величин (рис. 5.3).

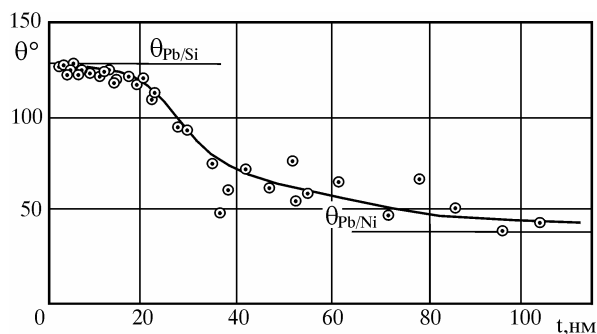


Рис. 5.3. Краевые углы смачивания островковыми конденсатами свинца пленок никеля переменной толщины на монокристаллах кремния [147]

Специально проведенными электронно-микроскопическими и электронографическими исследованиями показано [130], что наблюдаемая зависимость  $\theta(t)$  в системе Pb/Ni/Si обусловлена образованием при конденсации дисилицида никеля, который лучше смачивается свинцом, чем чистый кремний. При увеличении толщины пленки никеля на подложке остается слой непроизводившего металла, что приводит к уменьшению краевого угла смачивания до значения  $\theta(\text{Pb/Ni})$ .

В системе Pb/Ni/GaAs [148] (рис. 5.4), как и в других изученных тройных системах с промежуточным слоем [69, 106, 107, 108, 130, 146, 147], угол смачивания изменяется в крайних пределах, соответствующих смачиванию свинцом чистого арсенида галлия ( $t \rightarrow 0$ ,  $\theta \approx 120^\circ$ ) и компактного никеля ( $t < 20$  нм,  $\theta \approx 20^\circ$ ). На рис. 5.5 представлены микроснимки частиц свинца на Ni/GaAs подложке, иллюстрирующие изменение в морфологической структуре пленок. Увеличение толщины подслоя приводит к укрупнению островков Pb (при неизменной массовой толщине пленки свинца) и к переходу от сферических частиц, наблюдающихся обычно в случае плохого смачивания, к лабиринтным образованиям, характерным для растекания жидкой фазы по поверхности с хорошим смачиванием.

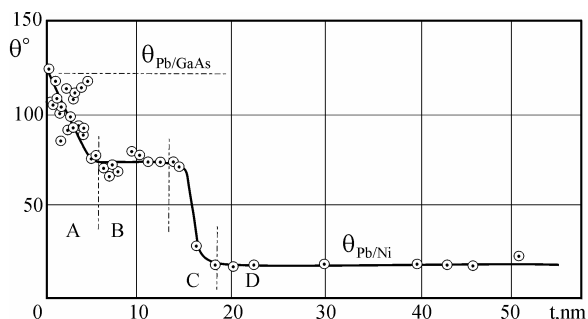


Рис. 5.4. Зависимость краевого угла смачивания от толщины пленки никеля в системе Pb/Ni/GaAs [148]

Как видно из рис. 5.4, в системе Pb/Ni/GaAs изменение смачивания происходит в два этапа. Сначала краевой угол уменьшается до промежуточного значения  $\theta \approx 75^\circ$ , затем в интервале толщин  $6 < t < 14$  нм на зависимости  $\theta(t)$  наблюдается плато, которое не обнаруживалось в ранее изученных аналогичных системах, и далее снова происходит изменение краевого угла до значения, соответствующего системе Pb/Ni. Такой ход зависимости  $\theta(t)$  прямо указывает на существование по крайней мере двух механизмов изменения смачивания с толщиной пленки, один из которых реализуется в интервале  $0 < t < 14$  нм, а другой при  $t > 14$  нм.

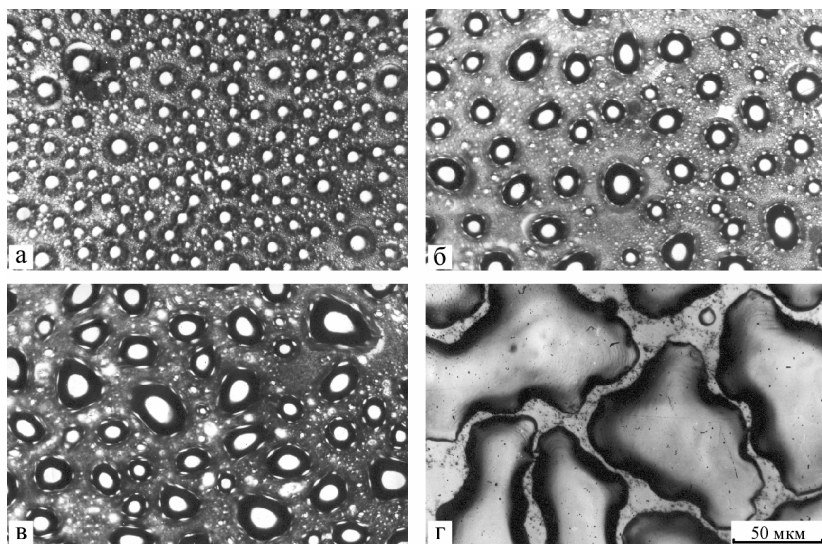


Рис. 5.5. Микроснимки частиц свинца на пленках никеля различной толщины (а – 1 нм; б – 4 нм; в – 10 нм; г – 30 нм), нанесенных на GaAs

Сопоставление полученных данных с результатами исследований аналогичных систем Pb/Ni/Si и Pb/Ni/NaCl [69, 98, 147] позволяет сделать вывод, что изменение краевого угла в системе Pb/Ni/GaAs связано с образованием хорошо смачиваемых соединений на границе пленка никеля – монокристалл GaAs и с рас-



творением никеля в жидком свинце. Исходя из этого, зависимость  $\theta(t)$  можно разбить на четыре области, в которых реализуются различные состояния смачиваемой поверхности: 0–6 нм (А), 6–14 нм (В), 14–18 нм (С) и  $t > 18$  нм (D) (рис. 5.4). Две области являются переходными, и смачивание в них происходит на поверхности с различной степенью гетерогенности, которая реализуется разными способами: путем образования химических соединений (область А) и путем растворения никеля в жидком свинце (область С).

Таким образом, механизм изменения краевого угла в системе Pb/Ni/GaAs с ростом толщины пленки никеля состоит в следующем. При  $t \rightarrow 0$  краевой угол соответствует смачиванию чистого арсенида галлия:  $\theta \approx 120^\circ$ . Конденсация на поверхности GaAs никеля приводит к образованию островков химического соединения, которое лучше смачивается свинцом, чем чистый GaAs. В области А с увеличением количества осажденного никеля возрастает доля поверхности, заполненной этим соединением, что приводит к плавному уменьшению краевого угла до значения  $\theta \approx 75^\circ$ .

Далее пленка соединения становится сплошной, т. е. полностью экранирует подложку, и изменение смачивания прекращается (область В). Однако за время эксперимента в реакцию с подложкой может вступить ограниченное количество никеля. Поэтому, начиная с некоторой толщины  $t < 14$  нм, на подложке остается слой непрореагировавшего никеля, который до  $t \approx 14$  нм растворяется в свинце полностью, а при  $t > 14$  нм часть его сохраняется на подложке, что приводит к гетерогенности смачиваемой поверхности и, следовательно, к появлению переходной области С. При  $t > 18$  нм (область D) пленка никеля становится сплошной, а краевой угол смачивания – постоянным:  $\theta \approx 20^\circ$ .

Для выяснения характера взаимодействия пленки никеля с подложкой были выполнены электронографические исследования двухслойных пленок Ni/GaAs, полученных вакуумной конденсацией на NaCl-подложке при температуре 670 К (для GaAs применялся метод дискретного испарения). Результаты расшифровки электронограмм, полученных от образцов с различной толщиной никелевой пленки, следующие. При  $t > 20$  нм на электронограммах присутствуют только яркие линии никеля; рефлексы от других фаз не обнаруживаются, вероятно, ввиду их малой интенсивности. Начиная с толщин  $t < 18$  нм, появляются отражения от фаз  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> (гексагональная решетка типа NiAs) и NiAs. С уменьшением толщины пленки никеля ( $t < 10$  нм) интенсивность рефлексов от этих фаз увеличивается и обнаруживаются также слабые дополнительные линии, которые могут принадлежать фазам  $\gamma$ -NiAs<sub>2</sub>, Ni<sub>5</sub>As<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Ga, известным из диаграмм равновесия двойных систем Ni–Ga и Ni–As [149]. Подробно результаты фазового анализа двухслойных пленок Ni–GaAs, полученных в различных условиях, приведены в работах [150–155]. Важно отметить, что в образцах Ni/GaAs при  $t \sim 12$  нм электронографически не обнаруживается наличие чистого никеля, что подтверждает выводы, сделанные на основе анализа зависимости  $\theta(t)$  в системе Pb/Ni/GaAs.

Для системы Bi/Fe/KCl, которая характеризуется полной нерастворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях, также наблюдается зависимость  $\theta(t)$ , но при значительно больших толщинах пленок Fe, чем для системы Pb/Ni/NaCl. Из данных, представленных на рис. 5.2, следует, что при толщинах пленки железа  $t < 60$  нм значение угла  $\theta = 145^\circ$ , т. е. существенно превышает величину для системы Bi/KCl ( $\theta = 120^\circ$ ). Это означает, что верхний предел смачивания в системе Bi/Fe/KCl нельзя объяснить несплошностью пленок железа. В соответствии с элек-

тронно-микроскопическими данными и результатами качественного электронографического анализа, зависимость  $\theta(t)$  в данной системе вызвана окислением пленок железа, которое может происходить по механизму окисления межфазной границы металл – щелочногаллоидный кристалл [128], а также, вероятно, за счет поступления кислорода из остаточной атмосферы вакуумной камеры. В связи с этим более тонкие пленки могут иметь слой окисла большей толщины, и, следовательно, для них межфазное взаимодействие на границе капля – подложка будет более ослаблено. Это должно приводить к наблюдаемому возрастанию угла смачивания при уменьшении толщины пленок железа в системе Bi/Fe/KCl.

Система Sn/Al/KCl характеризуется слабой растворимостью алюминия в олове и в этом смысле является промежуточной среди рассмотренных выше. В результате измерений [146], проведенных на препарированных в вакууме  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  мм рт. ст. образцах, установлено, что в данной системе угол смачивания зависит как от толщины пленки алюминия, так и от размера частиц олова при постоянной толщине пленок алюминия.

При фиксированной толщине пленок алюминия угол смачивания  $\theta$  растет с уменьшением размера частиц олова. На рис. 5.6а представлены результаты измерения  $\theta$  для пленки алюминия толщиной 110 нм, а на рис. 5.6б – для пленки толщиной 40 нм в зависимости от радиуса капель олова. В первом случае угол смачивания увеличивается от  $50^\circ$  (для капель размеров порядка нескольких микрон) до  $110^\circ$  (для капель радиусом в десятки нанометров). При толщине пленки алюминия 40 нм капли радиусом 25–40 нм имеют примерно такой же угол смачивания  $\theta \approx 110^\circ$ . Для частиц олова, радиус которых менее 20 нм, угол  $\theta$  возрастает до  $140^\circ$  с уменьшением размера капель, в отличие от ранее установленного уменьшения угла  $\theta$

с уменьшением размера частиц (см. подраздел 4.2), т. е. в данном случае наблюдается аномальный размерный эффект. Это явление не связано с размерным эффектом смачивания, а объясняется [146] тем, что более крупные капли конденсировались ранее мелких, и подслоя окиси алюминия, успевший образоваться до конденсации олова, под ними более тонкий, чем под мелкими. Увеличение толщины подслоя окиси алюминия приводит к ослаблению межфазного взаимодействия, т. е. к возрастанию угла смачивания.

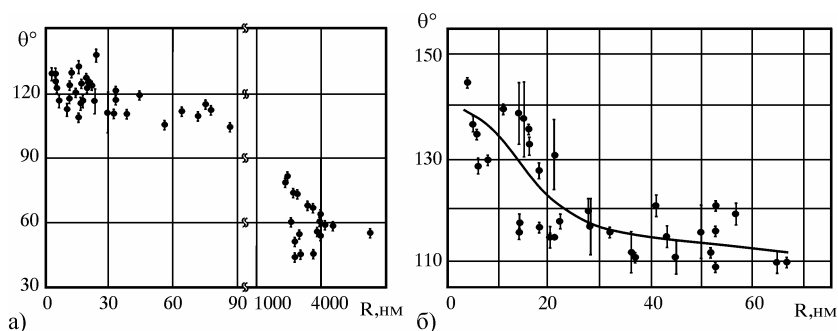


Рис. 5.6. Зависимость  $\theta(R)$  в системе Sn/Al/KCl при толщине пленок алюминия 110 (а) и 40 (б) нм [69, 146]

Детальные электронно-микроскопические наблюдения [146] показывают, что на начальных стадиях конденсации олово осаждается по границам зерен алюминия, смачивает его и при дальнейшей конденсации обволакивает зерна алюминия. Сферические капли олова на зернах – это осажденные позднее порции олова, сконденсировавшиеся на уже успевшую окислиться поверхность зерен алюминия. По мере увеличения количества олова зерна алюминия приобретают в результате растворения и перехода в жидкую фазу характерную «желудеобразную» форму. Под крупными растекшимися каплями олова, как правило, сохраняется некоторый подслоя алюминия. Аморфная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется на границе кристалла KCl и пленки алюминия. Кроме то-

го, поверхность пленки алюминия окисляется за счет остаточных газов. Следовательно, дальнейшая конденсация происходит на более толстом слое окиси алюминия, поэтому самые маленькие частицы олова имеют угол смачивания примерно  $140^\circ$ , что соответствует, по проведенным измерениям, углу смачивания оловом пленки окиси алюминия (см. рис. 5.1).

В работе [146] изучено также влияние толщины слоя алюминия на угол смачивания. На рис. 5.7а представлена зависимость угла смачивания от толщины пленки алюминия, а на рис. 5.7б – от размера частиц олова для примерно одинаковых соотношений между количествами сконденсированных олова и алюминия с различной толщиной пленки

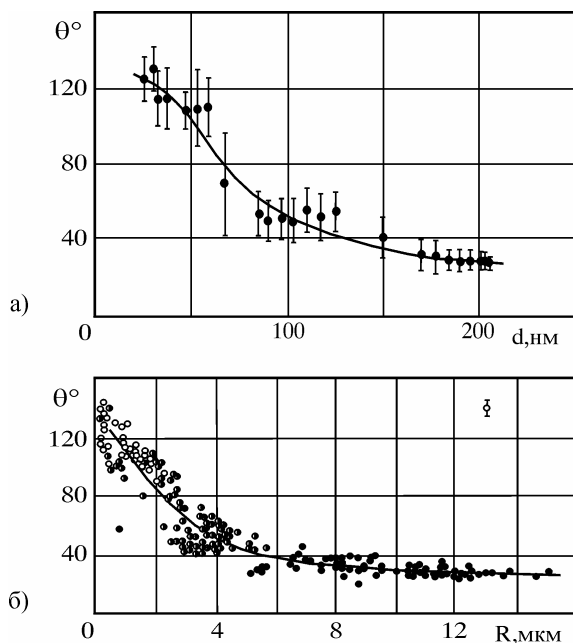


Рис. 5.7. Зависимость угла смачивания каплями олова пленок алюминия на KCl подложке [146] от их толщины (а) и размера капель (б) при примерно равном соотношении между количествами сконденсированных олова и алюминия с различной толщиной пленки  
Al:  $\circ$  – 30–60;  $\bullet$  – 70–130;  $\bullet$  – 170–210 нм

Установлено, что на массивном (200 нм) алюминии угол смачивания  $\theta = 30^\circ$  для частиц олова размером в несколько микрометров. При толщине пленки алюминия 100 нм угол  $\theta$  возрастает до  $50^\circ$ . Для еще более тонкой пленки алюминия угол  $\theta$  возрастает до  $140^\circ$ , что соответствует углу смачивания оловом окиси алюминия.

Исследовано также влияние на угол смачивания давления остаточных газов в интервале  $10^{-3}$ – $10^{-9}$  мм рт. ст. в процессе препарирования пленок алюминия и последующей конденсации на них олова. В вакууме, создаваемом при помощи безмасляных средств откачки, при указанных выше условиях получения образцов при толщинах пленок алюминия более 80 нм олово смачивает алюминий вплоть до давления  $10^{-4}$  мм рт. ст.; при этом угол  $\theta$  с повышением давления монотонно возрастает (измерения проводились для капель олова размером несколько микрометров). В случае конденсации в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст., полученном с помощью масляных диффузионных насосов, при том же режиме препарирования значение краевого угла составляет  $\theta = 120$ – $140^\circ$ . Хорошее смачивание удастся получить, если конденсация олова начинается за несколько секунд до прекращения осаждения алюминия. Эти данные наглядно показывают, что даже при конденсации в вакууме  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  мм рт. ст. на смачивание существенное влияние оказывает не только толщина пленки алюминия, но и тончайшая пленка окиси алюминия, образующаяся в этих условиях.

Таким образом, проведенные исследования показывают [122], что в системах с промежуточным слоем изменение краевого угла с толщиной пленки происходит в крайних пределах, соответствующих смачиванию чистой подложки и смачиванию материала пленки в массивном состоянии. Значение критической толщины, ниже которой наблюдается изменение  $\theta$ , является ин-

дивидуальной характеристикой тройной системы и определяется характером взаимодействия компонентов. Для систем с отсутствием химического взаимодействия изменение смачивания происходит при малых толщинах пленок (порядка нескольких нанометров) и обусловлено размерной зависимостью поверхностной энергии пленок и их несплошностью. Наличие в системе растворения или химического взаимодействия компонентов приводит к сдвигу  $t_k$  в область больших толщин (десятки нанометров). В этом случае зависимость  $\theta(t)$  связана с изменением степени гетерогенности смачиваемой поверхности с уменьшением толщины промежуточного слоя.

В работе [156] выполнен анализ полученных результатов [69, 130, 146–148] совместно с данными [106–108] по смачиванию в тройных системах, который позволил выделить основные типы зависимостей  $\theta(t)$  для смачивания расплавом тонкой пленки на поверхности массивной подложки (рис. 5.8):

а) **невзаимодействующие системы** – рис. 5.8а. Значение  $t_k$  в таких системах определяется микроструктурой промежуточной пленки и в некоторых пределах может зависеть от технологических параметров ее получения (температура подложки, скорость конденсации и др.). Изменение краевого угла определяется переходом от несплошной к сплошной пленке и зависимостью ее поверхностной энергии от толщины. Примерами таких систем могут быть Sn/C/KCl, Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl (рис. 5.1), Sn/C/Ge [108];

б) **системы с наличием растворимости пленки в жидком металле** – рис. 5.8б. В этом случае на зависимости присутствует еще одна характерная толщина  $t_p$ , до которой промежуточная пленка полностью растворяется в расплаве. Значение  $t_p$  зависит от растворимости материала пленки в жидком металле при данной температуре. В интервале толщин  $t_p < t < t_k$  имеет место частичное растворение пленки в жидком металле, которое приводит

к ее несплошности, то есть подложка становится гетерогенной. Поскольку растворимость материала пленки в расплаве для исследованных систем ограничена, то степень гетерогенности подложки зависит от толщины пленки, что и обуславливает наблюдаемую зависимость  $\theta(t)$ . Зависимости такого типа наблюдаются в системах Pb/Ni/NaCl, Bi/Fe/KCl, Sn/Al/KCl (рис. 5.2) и для ряда систем, изученных в работах [106–108]: [Cu, Ag, Pb, Sn]/[Mo, V, Fe]/ [кварц, сапфир, графит];

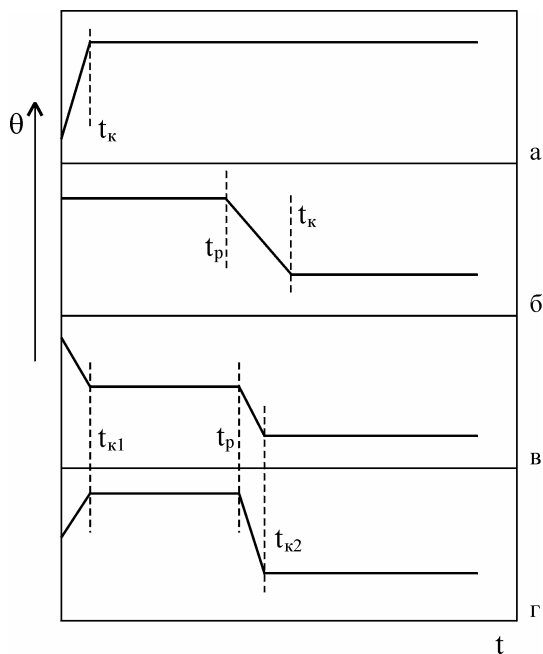


Рис. 5.8. Основные типы зависимостей  $\theta(t)$  для систем расплав – пленка – подложка: а) не взаимодействующие системы; б) системы с растворением пленки в расплаве; в, г) системы с химическим взаимодействием на границе пленка – подложка

в) системы с химическим взаимодействием пленки с подложкой – рис. 5.8в, г. (Системы Pb/Ni/Si и Pb/Ni/GaAs, рис. 5.3, 5.4). Система такого типа может быть разделена на две подсистемы и в соответствии с этим характеризуется двумя значениями кри-



тической толщины. Вторая подсистема (области В, С, D на рис. 5.4) относится к типу а) или б). В первой подсистеме гетерогенность подложки на переходном участке  $0 < t < t_{kl}$  (область А на рис. 5.4) является следствием роста островков новой фазы (химического соединения пленки с подложкой), и величина  $t_{kl}$ , соответствующая образованию сплошной пленки соединения, определяется механизмом взаимодействия промежуточной пленки с подложкой. Если при взаимодействии происходит образование соединений, которые смачиваются металлом хуже, чем исходные вещества, то возможно появление немонотонных зависимостей  $\theta(t)$  (рис. 5.8г).

Следует отметить, что приведенные на рис. 5.8 зависимости являются простейшими и влияние других факторов, например, взаимодействия с остаточной атмосферой (Sn/Al/KCl и частично Bi/Fe/KCl), может привести к более сложному изменению краевого угла с толщиной промежуточной пленки.

## **5.2. Смачивание малыми каплями свободной упругодеформируемой пленки**

При интерпретации результатов по смачиванию в трехкомпонентных системах жидкость – тонкая пленка – массивная подложка трудно разделить эффекты, связанные собственно с толщиной пленки и влиянием массивной подложки. Поэтому представлялось [157–159] целесообразным проведение исследований смачивания тонких свободных пленок в зависимости от их толщины. Впервые исследования краевого угла смачивания микрокаплями индия, олова и свинца тонких свободных углеродных пленок с уменьшением их толщины от 30 до 4 нм были выполнены в работах [157, 158]. Полученные результаты, как отмечается в [159], не позволили установить количественную размерную зависимость поверхностной энергии тонких углеродных пле-

нок. Однако эти результаты [159] представляют самостоятельный интерес, поскольку в высокодисперсных системах возможна также ситуация, когда жидкие частицы смачивают поверхность не массивных твердых тел, а свободных тонких пленок. И в этом случае наблюдаются специфические эффекты, связанные с деформацией пленки под жидкой частицей.

В работе [160] была построена теория смачивания упругого полупространства, в соответствии с результатами которой капля деформирует область вблизи линии контакта трех фаз с образованием ранта. В случае тонких пленок деформация может быть значительной, что позволяет обнаружить ее экспериментально и получить из сравнения с теорией важные для практических приложений параметры нанодисперсных систем. Поэтому ниже кратко рассматривается теоретический анализ смачивания тонких свободных пленок в предположении постоянства поверхностных энергий  $\sigma$ ,  $\sigma_u$  и  $\sigma_{ul}$ , выполненный в работе [139], и соответствующие экспериментальные результаты работ [157–159].

Согласно [122, 139], равновесные характеристики системы, состоящей из свободной упругодеформируемой пленки толщиной  $t$  и смачивающей ее капли (рис. 5.9), находятся так же, как и в рассмотренной в подразделе 4.1 задаче, – из условия минимума свободной энергии, в выражении для которой появляется слагаемое, соответствующее упругой энергии пленки:

$$F = 2\pi \int_0^L \left\{ \left[ -p(z - \zeta) + \sigma_l \sqrt{1 - z'^2} + (\sigma_{ul} - \sigma_u) \sqrt{1 + \zeta'^2} \right] \rho \Theta(r - \rho) + \right. \\ \left. + 2\sigma_u \rho \sqrt{1 + \zeta'^2} + \psi(\zeta', \zeta'', u, u', \rho) \right\} d\rho, \quad (5.1)$$

где  $L$  – радиус окружности закрепления пленки, функциями  $\zeta(\rho)$  и  $z(\rho)$  задан радиальный профиль поверхностей пленки и капли соответственно;  $\Theta(x)$  – ступенчатая функция Хевисайда. Функция  $\psi$  равна сумме вкладов упругих энергий чистого изгиба  $\psi_1$  и про-

дольного растяжения пленки  $\psi_2$ , записываемых, согласно [161], при учете осевой симметрии в следующем виде:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2} D \rho \left( \zeta'' + \frac{2\nu}{\rho} \zeta'' \zeta' + \frac{1}{\rho^2} \zeta'^2 \right), \\ \psi_2 &= \frac{6}{t^2} D \rho \left( u'^2 + \frac{2\nu}{\rho} u' u + \frac{u^2}{\rho^2} + \frac{1}{4} \zeta'^4 + u' \zeta'^2 + \frac{\nu}{\rho} u \zeta'^2 \right),\end{aligned}\quad (5.2)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $u$  – радиальная компонента двумерного вектора смещения, а  $D = Et^3/[12(1-\nu^2)]$  – коэффициент жесткости ( $E$  – модуль Юнга).

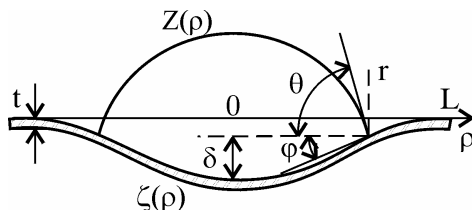


Рис. 5.9. Схематическое изображение жидкой капли на тонкой упругой пленке

Форма свободной поверхности жидкости находится варьированием функционала  $F$  по  $\delta z$  в области  $0 \leq \rho \leq r$ . Соответствующее уравнение Эйлера после двукратного интегрирования дает функцию  $z(\rho)$  в виде сферы (4.10) радиусом  $R = 2\sigma_l/p$ .

Варьирование  $F$  по  $\delta \xi$  и  $\delta u$  позволяет получить уравнения, определяющие деформацию пленки, которые после частичного интегрирования и подстановки функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$  из выражения (5.2) принимают вид:

$$\begin{aligned}\zeta''' + \frac{1}{\rho} \zeta'' - \frac{1}{\rho^2} \zeta' - \frac{12}{t^2} \left( u' + \frac{\nu}{\rho} u + \frac{1}{2} \zeta'^2 \right) - \\ - \frac{1}{D} [(\sigma_{sl} - \sigma_s) \Theta(r - \rho) + 2\sigma_s] \frac{\zeta'}{\sqrt{1 + \zeta'^2}} = - \frac{pr}{2D} \Theta(r - \rho);\end{aligned}\quad (5.3)$$

$$u'' + \frac{1}{\rho} u' - \frac{1}{\rho^2} u = -\zeta' \zeta'' - \frac{1-\nu}{2\rho} \zeta'^2. \quad (5.4)$$

Граничные условия к уравнениям (5.3) и (5.4) вытекают из равенства нулю неинтегральных слагаемых вариации  $\delta F$ . Два из них были использованы при получении уравнений (5.3), (5.4), а остальные могут быть записаны следующим образом:  $u(0) = 0$ ;  $\xi'(0) = 0$ ;  $\xi(L) = 0$ ;  $\xi'(L) = 0$ ;  $u(L) = 0$ ; кроме того, в точке  $\rho = r$  следует потребовать непрерывность функций  $\zeta(\rho)$ ,  $\zeta'(\rho)$ ,  $u(\rho)$ ,  $\zeta''(\rho)$  и  $u'(\rho)$ .

Условие для равновесного значения краевого угла  $\theta$  можно определить путем варьирования функционала (5.1) по  $\delta r$ . При этом получается выражение, являющееся уравнением Юнга, записанным вдоль оси, параллельной участку пленки в окрестности точки  $\rho = r$ :

$$\sigma_l \cos(\theta - \varphi) = \sigma_u - \sigma_{ul}, \quad (5.5)$$

где  $\varphi = \arctg \zeta'(r)$  – угол наклона пленки в точке  $\rho = r$ . Такое же уравнение Юнга с поправкой на угол наклона упругой поверхности получено и в работе [160].

Еще одно соотношение, связывающее  $\varphi$  и  $\theta$ , следует из уравнения (5.3) и граничных условий в точке  $\rho = r$ :

$$\sigma_l \cdot \sin \theta = (\sigma_{ul} - \sigma_u) \sin \varphi + D[\zeta'''(r+0) - \zeta'''(r-0)]. \quad (5.6)$$

Как видно из (5.3) и (5.6), краевой угол зависит от деформации пленки и определяется скачком третьей производной  $\zeta(\rho)$  на линии трехфазного контакта.

Была выполнена [122, 139] оценка поведения системы для малых и больших прогибов пленки, т. е. когда преобладающими являются деформации изгиба и растяжения соответственно. В случае, когда максимальный прогиб пленки  $\delta$  меньше ее тол-

щины, уравнения (5.3) и (5.4) линеаризуются, и из их решения следует соотношение

$$\frac{E}{1-\nu^2} = \frac{9\sigma_l \cdot \sin \theta_\infty}{8t^3} \left( \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\delta}{r^3} \right)^{-1}, \varphi \sim \frac{4}{3} \frac{\delta}{r}, \quad (5.7)$$

связывающее модуль Юнга с экспериментально измеряемыми параметрами. При больших изгибах пленки ( $\delta > t$ ) могут быть получены приближенные решения уравнений (5.3) и (5.4), из которых следует оценка

$$\frac{\delta}{r} \sim (2\sigma_l \cdot \sin \theta_\infty / Et)^{1/3}. \quad (5.8)$$

В случае очень тонкой пленки  $t \leq 10\sigma/E$  (это может иметь место для эластичных пленок с малым модулем упругости) ее форма под каплей стремится к сферической с радиусом  $R_{ul} = r(\sigma_u + \sigma_{ul})/\sigma_l \sin \theta$ , а вне капли – остается плоской. Гладкий переход от одной формы к другой осуществляется в узком участке шириной порядка толщины пленки, а значение краевого угла  $\theta = \lim_{t \rightarrow 0} \theta(t)$  определяется только поверхностными энергиями фаз в соответствии с уравнениями:

$$\begin{aligned} \sigma_l \cos \theta_0 + (\sigma_u + \sigma_{ul}) \cos \varphi &= 2\sigma_u; \\ \sigma_l \sin \theta_0 &= (\sigma_u + \sigma_{ul}) \sin \varphi. \end{aligned} \quad (5.9)$$

### **5.3. Смачивание островковыми конденсатами свободных углеродных пленок**

Как уже отмечалось, экспериментальные исследования смачивания островковыми вакуумными конденсатами средней дисперсности свободных аморфных углеродных пленок различной толщины с целью получения сведений о поверхност-

ной энергии пленок были выполнены в работах [157, 158, 159]. Выбор объектов, наряду с методическими соображениями, обусловлен тем, что пленки углерода широко используются в тонкопленочной технологии, а углеродные волокна, пропитанные различными металлами и сплавами, являются основой многих композиционных материалов. Для исследований использовались металлы (In, Sn, Pb), химически инертные по отношению к углероду и образующие с углеродными пленками углы смачивания  $140^{\circ}$ – $150^{\circ}$ .

Образцы для исследований препарировались путем испарения и конденсации углерода и металлов в вакууме  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст., создаваемом безмасляной системой откачки. На сколы монокристаллов KCl в вакууме испарением из вольтовой дуги наносились тонкие углеродные пленки. Взаимное расположение испарителя и подложек позволяло получать в одном эксперименте серию образцов с существенно различной толщиной углеродного слоя. Поскольку пленки, полученные при разных углах конденсации, могут иметь различную структуру, подложки располагались перпендикулярно молекулярному пучку углерода. Полученные пленки углерода отделялись от KCl и помещались на медные сеточки с размером ячеек 60 мкм. На приготовленные таким образом свободные углеродные пленки в вакууме  $3 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. путем термического испарения наносились островковые конденсаты олова, свинца и индия. Для обеспечения конденсации исследуемого металла по механизму пар→жидкость температура подложек во время эксперимента поддерживалась выше температуры плавления металла и составляла 520 К для олова, 470 К для индия и 620 К для свинца. Для измерения толщины углеродных пленок использовались метод линий равного хроматического порядка, непосредственное определение толщины на электронно-микроскопических снимках свернувшихся участков плен-

ки и расчет по известной геометрии препарирования образцов. Результаты измерений, полученные этими методами, совпадают, и поэтому, как правило, использовался электронно-микроскопический метод, отличающийся простотой и наглядностью. Погрешность измерения толщин этим методом составляла  $\sim 1,5$  нм для пленок толщиной 10–20 нм. Толщина пленок углерода изменялась в пределах 4–30 нм, а размер жидких металлических частиц составлял 30–500 нм и ограничивался, с одной стороны, необходимостью исключить размерный эффект, связанный с дисперсностью жидкой фазы, а с другой – прочностью углеродных пленок. Краевые углы смачивания определялись электронно-микроскопически по методу свертки.

При электронно-микроскопических исследованиях профилей закристаллизовавшихся капель металла (рис. 5.10) было обнаружено существенное различие в форме межфазной границы капля – подложка для микрочастиц, конденсированных на свободных пленках и на пленках, находящихся на твердой поверхности [157, 158, 159].

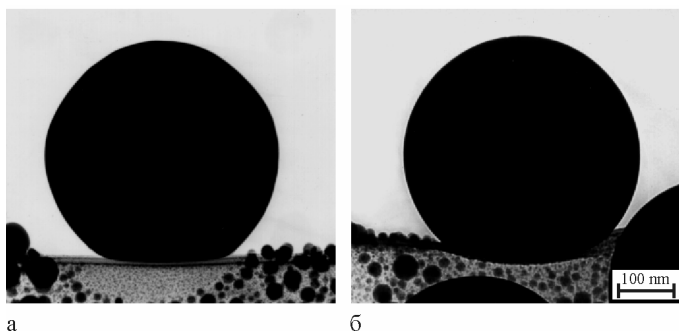


Рис. 5.10. Микроснимки каплей олова на свободных углеродных пленках толщиной 20 (а) и 10 (б) нм [159]

Это различие заключается в том, что в случае, когда пленка достаточно тонкая, она деформируется каплей (рис. 5.10), в то время как у частиц, конденсированных на твердой поверхности,

граница раздела жидкость – подложка остается плоской. Угол смачивания для капли на тонкой пленке определялся как угол между плоскостью пленки и касательной к жидкой поверхности в точке тройного контакта.

Параметры, характеризующие форму частиц (радиус кривизны поверхности капли  $R$ , радиус основания  $r$  и ее высота  $H$ ), измерялись на микроснимках свернувшихся участков пленки с закристаллизовавшимися частицами. Согласно выполненным исследованиям, микрокапли имеют форму сферического сегмента, и поэтому для нахождения  $\theta$  использовались соотношения:  $\theta_1 = 2\arctg(H/r)$ ;  $\theta_2 = \arccos(1 - H/R)$  и  $\theta_3 = 180^\circ - \arcsin(H/r)$ , при  $\theta > 90^\circ$ . Для сферических частиц величины  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$  должны быть равны, однако, так как при кристаллизации возможно некоторое искажение формы капель (вследствие появления огранки, а также изменения объема при затвердевании), эти величины несколько различны, и поэтому для повышения точности определения углов брались средние значения  $\bar{\theta} = (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3)/3$ . Погрешность определения краевого угла находилась из соотношения  $\Delta\theta = \Delta\theta_1 + \Delta\theta_s$ , где  $\Delta\theta_i = (1-2)^\circ$  – инструментальная ошибка, а  $\Delta\theta_s = \sqrt{(\theta_1 - \bar{\theta})^2 + (\theta_2 - \bar{\theta})^2 + (\theta_3 - \bar{\theta})^2}$  – погрешность, обусловленная отклонением формы закристаллизовавшейся капли от сферической. При фиксированной толщине углеродной пленки измерялись краевые углы для 20–30 частиц, и среднее значение  $\theta$  для данного образца определялось с учетом погрешностей [159]

как  $\theta = \sum_{i=1}^n \frac{\theta_i}{\Delta\theta_i} / \sum_{i=1}^n \frac{1}{\Delta\theta_i}$ , где  $n$  – количество капель ( $i = 1, 2, \dots, n$ ).

Для исследованных систем было установлено [159], что при  $t < 30$  нм краевой угол уменьшается с толщиной пленки (рис. 5.11). При  $t > 30$  нм угол  $\theta$  приближается к постоянному значению  $\theta_\infty$ , соответствующему смачиванию массивного материала. Анализ



профилей микрокапель на свободных пленках показал, что пленка деформируется каплей, при этом величина прогиба зависит от толщины и становится существенной при  $t < 10$  нм.

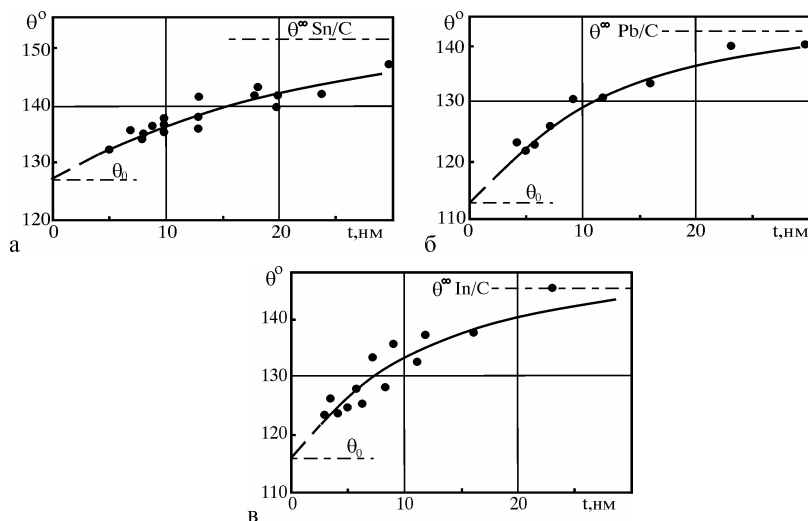


Рис. 5.11. Зависимость угла смачивания оловом (а), свинцом (б) и индием (в) свободных пленок углерода от их толщины [159]

Полученные результаты были интерпретированы [122, 139] в рамках теории смачивания упругодеформируемых пленок [139], основные положения которой изложены в подразделе 5.2. Как следует из соотношений (5.7) и (5.8), при  $t = \text{const}$  зависимость максимального прогиба  $\delta$  пленки от радиуса основания капли  $r$  будет различной в случаях, когда преобладающими являются деформации изгиба ( $\delta \sim r^3$  при  $\delta < t$ ) и растяжения ( $\delta \sim r$  при  $\delta > t$ ).

Экспериментальные зависимости  $\delta(r)$  для системы Sn/C при  $t = 10$  нм (рис. 5.12) подтверждают этот вывод. Из приведенных графиков видно, что линейная зависимость  $\delta(r)$  наблюдается при  $\delta < t$  в координатах « $r^3$  —  $\delta$ », а при  $\delta > t$  — в координатах « $r$  —  $\delta$ ».

Из этих же графиков следует, что  $(\delta/r)_{\delta > t} = 0,11$  и  $\left(\lim_{r \rightarrow 0} \delta/r^3\right)_{\delta < t} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-2}$ . Поскольку коэффициент Пуассона обычно находится в пределах  $1/4 < \nu < 1/2$ , то из соотношения (5.7) можно оценить модуль Юнга углеродной пленки, который оказывается равным  $E \approx (3,4-4,2) \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ . С учетом этого значения из (5.8) получается  $(\delta/r)_{\delta > t} \approx 0,10 \pm 0,01$ , что хорошо согласуется с экспериментом. Теоретическая оценка краевого угла при  $t = 10 \text{ нм}$  также дает значение  $\theta = (140 \pm 1)^\circ$ , близкое к экспериментальному  $\theta \approx 138^\circ$ .

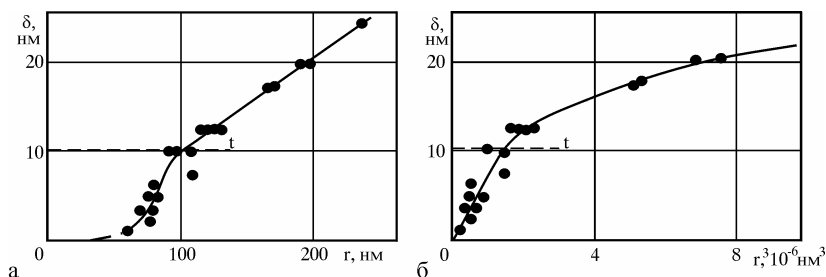


Рис. 5.12. Зависимость  $\delta(r)$  в координатах « $r$  —  $\delta$ » (а) и « $r^3$  —  $\delta$ » (б) для капель олова на свободной пленке углерода толщиной 10 нм [122, 159].

Результаты теоретического рассмотрения для очень тонких пленок были использованы для оценки поверхностной энергии углеродных пленок [122]. Как следует из (5.9) и (4.1), в случае, когда энергией деформации по сравнению с поверхностной энергией можно пренебречь, значение  $\sigma_u$  определяется выражением

$$\sigma_u = \sigma_l \sin \theta_\infty / 4(\cos \theta_0 - \cos \theta_\infty). \quad (5.10)$$

Интервал толщин свободных пленок, в котором выполняется это соотношение, является экспериментально недостижимым ( $t < 1 \text{ нм}$ ), однако угол  $\theta_0$  может быть найден экстраполяцией за-

висимости  $\theta(t)$ . Величины поверхностной энергии углеродной пленки, оцененные с помощью (5.10) из экспериментальных данных для систем In/C, Sn/C и Pb/C (табл. 5,1), составляют примерно  $120 \pm 30$  мДж/м<sup>2</sup> и согласуются как между собой, так и с имеющимися в литературе значениями.

Таблица 5.1

**Результаты по смачиванию свободных пленок углерода [159]**

Система	$\theta_{\infty}, ^\circ$	$\theta_0, ^\circ$	$\sigma_p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_u$ , мДж/м <sup>2</sup>
Pb/C	142	113	450	$113 \pm 30$
In/C	145	116	559	$121 \pm 30$
Sn/C	151	127	540	$118 \pm 30$

Поскольку сведения о поверхностной энергии аморфных углеродных пленок отсутствуют, в работе [159] полученные значения  $\sigma_u$  сравниваются с имеющимися данными о поверхностной энергии различных модификаций углерода. Величины  $\sigma_u$  углерода, найденные различными авторами, оказываются в весьма широком интервале 34,6–2560 мДж/м<sup>2</sup>.

Ряд значений  $\sigma_u$ , рассчитанных ( $\sigma_u \approx 170$  мДж/м<sup>2</sup> [162, 163]) или определенных экспериментально с помощью различных методов ( $\sigma_u = 110,6$  мДж/м<sup>2</sup> [164] – смачивание; 110–120 мДж/м<sup>2</sup> [58] – смачивание, адсорбция, теплота растворения; 119 мДж/м<sup>2</sup> [165] – теплота смачивания; 130 мДж/м<sup>2</sup> [166] – уширение дислокационных рядов; 110–160 мДж/м<sup>2</sup> [167] – кинетика графитизации сплавов), неплохо согласуются с результатами работы [159]. Величины  $\sigma_u = 46$  мДж/м<sup>2</sup> [49] и  $\sigma_u = 34,6$  мДж/м<sup>2</sup> [169], найденные из данных по смачиванию водой и органическими жидкостями различных типов графита и застеклованного углерода, вероятно,

занижены вследствие адсорбции молекул жидкости на твердой поверхности [92].

Большие значения поверхностной энергии поликристаллического графита, полученные в работах [170, 171] методом «нейтральной капли», объясняются следующим образом. Вследствие сильной анизотропии кристаллической решетки графита, значение  $\sigma_u$  для базисной ( $\sigma^b$ ) плоскости и боковой грани призмы ( $\sigma^s$ ) существенно различны. Отношение  $\sigma^b/\sigma^s$ , найденное в работе [172] из теоремы Вульфа, оказывается весьма значительным и составляет  $\sigma^b/\sigma^s = 13$ . Следовательно, величины  $\sigma_u = 2500$  мДж/м<sup>2</sup> [170] и  $\sigma_u = 2580$  мДж/м<sup>2</sup> [171] обусловлены наличием на поверхности образца поликристаллического графита зерен с различной ориентацией. В связи с этим отмечается также обнаруженное в работе [173] изменение поверхностной энергии пирографита от 2000 до 350 мДж/м<sup>2</sup> в зависимости от степени совершенства структуры образца и его предыстории (температуры и длительности отжига). Кроме того, величина  $\sigma_u = 350$  мДж/м<sup>2</sup> [173], равно как и расчетное значение  $\sigma_u = 506$  мДж/м<sup>2</sup> [174], вероятно, не могут быть приняты в качестве характеристик аморфной углеродной пленки, так как вычисление  $\theta_0$  при  $\sigma_u = 350$  мДж/м<sup>2</sup> приводит к величинам (130, 140 и 135° соответственно для In, Sn и Pb), превышающим измеренные экспериментально.

Анализируя данные по смачиванию островковыми конденсатами индия, олова и свинца свободных углеродных пленок, необходимо отметить следующее. Как показывают количественные оценки этих результатов, изменение  $\theta$  с толщиной свободных пленок вследствие предсказываемой теоретически размерной зависимости их поверхностной энергии примерно на порядок меньше изменения краевого угла из-за деформации. Поэтому проведенные исследования не позволили проследить зависи-

мость  $\theta(t)$  для свободных углеродных пленок, но они дали возможность определить значение поверхностной энергии для них, что невозможно сделать другими методами.

### **Выводы**

Для контактных систем типа микрочастица – тонкая свободная пленка размерный эффект проявляется в зависимости степени смачивания от толщины свободных пленок так, что краевой угол смачивания уменьшается при уменьшении толщин пленок. Теоретический анализ этих результатов с учетом условий равновесия жидкой капли на тонкой деформированной пленке показал, что этот размерный эффект определяется в основном деформацией тонких свободных пленок жидкими микрокаплями. На основании полученных результатов рассмотрена возможность оценки поверхностной энергии тонких свободных пленок по экспериментальной зависимости  $\theta(t)$ . Определена поверхностная энергия пленок аморфного углерода в диапазоне толщин 5–30 нм.

При смачивании металлическими каплями тонких пленок переменной толщины, находящихся на массивной подложке из третьего вещества, краевой угол определяется степенью гетерогенности смачиваемой поверхности и плавно изменяется в пределах значений, соответствующих с одной стороны смачиванию чистой подложки и с другой – материала пленки в компактном состоянии. Интервал толщин, в котором происходит изменение краевого угла, в основном определяется характером взаимодействия компонентов системы.

## Глава 6    **Смачивание в переохлажденных островковых конденсатах**

Известно, что выше температуры плавления поверхностная энергия  $\sigma_l$  линейно уменьшается с повышением температуры. Однако существующие представления и экспериментальные данные о температурной зависимости поверхностной энергии переохлажденных жидкостей неоднозначны, о чем свидетельствуют приведенные в работе [175] результаты и их анализ. При этом в работе [175] высказывается предположение, что при значительных величинах переохлаждений можно ожидать инверсию температурной зависимости  $\sigma_l(T)$  (т. е. переход к  $d\sigma_l/dT > 0$ ), обусловленную различным изменением с температурой поверхностной и объемной энтропии.

Экспериментально температурная зависимость поверхностной энергии переохлажденных металлов (Ga, In, Sn, Bi, Pb) [176] изучена лишь в области небольших переохлаждений. При этом установлено, что зависимость  $\sigma_l(T)$  линейна ( $d\sigma_l/dT < 0$ ) и сохраняется при переходе в область переохлажденного состояния. В то же время в работе [176] указывается на незначительное отклонение от линейности  $\sigma_l(T)$  ниже температуры плавления олова и висмута, для которых получены переохлаждения 42 и 59 К соответственно. Это, однако, оставляет открытым вопрос о существовании инверсии температурной зависимости поверхностной энергии переохлажденной жидкости, так как авторам [176] не удалось достичь больших переохлаждений. В то же время соглас-

но [175] не исключено, что при достаточном переохлаждении у всех жидких металлов будет наблюдаться инверсия.

Измерения поверхностной энергии переохлажденных расплавов сложны, так как значительные переохлаждения достигаются обычно в микрообъемах, а при традиционных методах определения  $\sigma_l$  требуется большое количество расплава [57, 92]. Сведения о зависимости поверхностной энергии от температуры при  $T < T_s$  можно получить, исследуя смачивание переохлажденным расплавом твердой подложки с применением вакуумных конденсатов. Это связано с тем, что для последних достаточно просто получить большие переохлаждения и, используя соответствующие методы [77], определить краевые углы смачивания с достаточной точностью.

Такие эксперименты впервые были выполнены в работах [19, 177–182], в которых исследовались контактные пары, представляющие собой островковые пленки олова, индия, висмута и меди на аморфных углеродных подложках и индия на алюминиевой подложке. Выбор систем обусловлен тем, что указанные металлы не образуют химических соединений с используемой подложкой и практически не растворяют ее. Кроме того, при конденсации в вакууме олова и индия на углеродных подложках достигаются большие переохлаждения ( $\Delta T \geq T_s/3$ ). В то же время в работе [175] отмечается, что у олова инверсия отсутствует, а для индия при достаточно больших переохлаждениях можно было бы наблюдать инверсию.

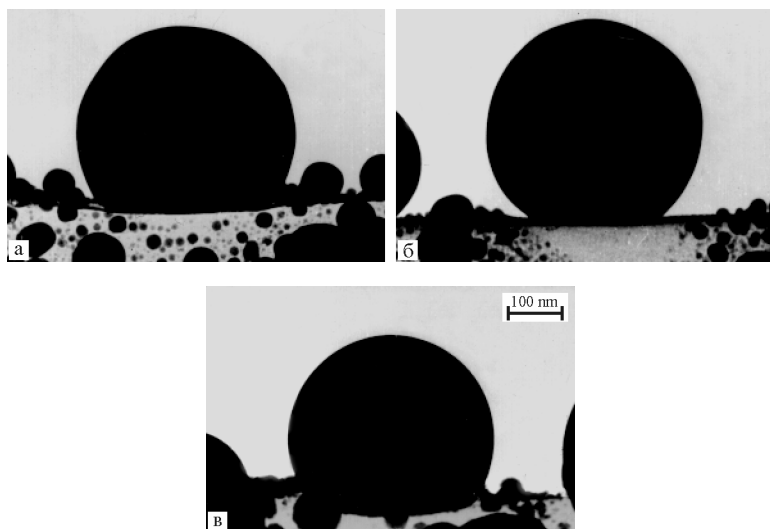
### **6.1. Инверсия температурной зависимости смачивания в островковых пленках**

Для изучения температурной зависимости смачивания использовалась специально разработанная методика [178, 180], позволяющая в одном эксперименте определять зависи-

мость  $\theta(T)$  в широком температурном интервале: от температуры максимального переохлаждения на выбранной подложке  $T_g$  до критической температуры конденсации  $T_k$ . Образцы для исследований препарировались конденсацией в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. на круговую подложку, вдоль которой устанавливался градиент температур (200–900 К). В качестве подложки применялась пластина из нержавеющей стали с закрепленными на ней монокристаллами NaCl или полированными пластинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на которые непосредственно перед конденсацией исследуемого металла наносилась углеродная пленка толщиной 20–30 нм. В результате на подложке в интервале температур  $T_g < T < T_k$  в соответствии с диаграммой конденсации [109, 110] происходит конденсация в равновесную или переохлажденную жидкую фазу с образованием островков (микрокапель), имеющих форму сферических сегментов. Полученные образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры, затем измерялись краевые углы смачивания на закристаллизовавшихся каплях, сконденсированных при различных температурах подложки. Вследствие гистерезиса смачивания [142], который даже на абсолютно гладкой и однородной поверхности возникает благодаря деформации подложки в зоне тройного контакта [143], при изменении температуры радиус основания капль оказывается постоянным. Это подтверждается исследованиями, выполненными непосредственно в электронном микроскопе: при нагреве капль вплоть до температур, при которых начинается их испарение, и при их охлаждении до комнатной температуры не наблюдается срыва периметра смачивания. Поскольку радиус основания капли остается неизменным и капля сохраняет сферическую форму, изменение наблюдаемого значения краевого угла при охлаждении возможно только вследствие изменения ее объема. Оценка возможного изменения  $\theta$  из-за температурного сжатия металла и скачка



объема при кристаллизации дает значение  $\leq 2^\circ$  при охлаждении от 700 К до комнатной температуры [12], что меньше погрешности измерений  $\pm 3^\circ$ . Поэтому величины  $\theta$ , измеренные на закристаллизовавшихся каплях, правомерно относить к температурам их образования в процессе конденсации. Краевые углы измерялись методом свертки на электронно-микроскопических снимках профилей частиц (рис. 6.1) и усреднялись для 10–20 частиц, конденсированных при фиксированной температуре. Поскольку конденсация осуществляется на подложку с градиентом температуры, то зависимость  $\theta(T)$  может быть измерена в одном эксперименте, т. е. в идентичных условиях получения капель в широком интервале температур и со сколь угодно малым температурным шагом.



*Рис. 6.1. Электронно-микроскопические снимки частиц олова, конденсированных в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. на углеродной подложке при температурах 400 К (а), 570 К (б) и 730 К (в) [178]*

Результаты измерений краевых углов смачивания в системах Sn/C и In/C [178] приведены на рис. 6.2. Полученные зависимости характеризуются максимумом при температурах 550 и 500 К для

олова и индия соответственно. Ниже  $T_s$  угол смачивания плавно уменьшается с понижением температуры. Уменьшение  $\theta$  для исследованных систем составляет примерно  $25^\circ$  при максимальных достигнутых переохлаждениях  $\Delta T_{\text{Sn}} = 160$  К и  $\Delta T_{\text{In}} = 100$  К. Зависимость  $\theta(T)$  для индия несколько смещена относительно кривой  $\theta(T)$  для олова в область более низких температур, что представляется естественным следствием различных температур плавления этих металлов.

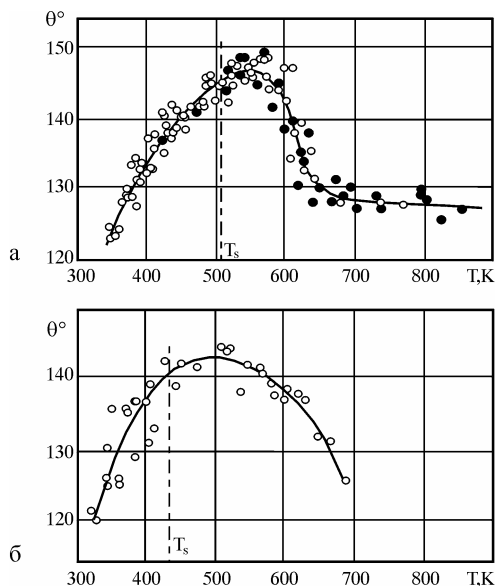


Рис. 6.2. Температурные зависимости угла смачивания островковыми конденсатами олова (а) и индия (б) углеродных пленок (подложка-основание:  $\circ$  –  $\text{NaCl}$ ;  $\bullet$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; вакуум  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.) [178]

Улучшение смачивания наблюдается также и выше  $T_s$  при возрастании температуры, причем для индия и олова  $\theta$  уменьшается в одном и том же интервале  $550 < T < 650$  К. Выше 700 К краевой угол в системе Sn/C обнаруживает поведение, типичное для невзаимодействующих систем, заключающееся в слабом уменьшении  $\theta$  с ростом температуры [57]. При этом зависимость

$\theta(T)$  близка к линейной с коэффициентом наклона  $d(\cos\theta)/dT \approx 0,0001 \text{ K}^{-1}$ .

В системе Bi/C [179] температурная зависимость смачивания, как и в рассмотренных выше системах In/C и Sn/C [178, 180], является немонотонной и характеризуется значительным понижением краевого угла при приближении к температуре максимального переохлаждения (рис. 6.3а). Однако максимальное значение  $\theta$  для висмута достигается при  $T = 430 \text{ K}$ , то есть в переохлажденном состоянии, в отличие от олова и индия, для которых максимум зависимости  $\theta(T)$  находится выше температуры плавления. Этот факт, а также то, что в данных экспериментах для висмута получены меньшие относительные переохлаждения ( $\Delta T/T_s \approx 0.27$ ), чем для олова ( $\Delta T/T_s \approx 0.38$ ), приводят к тому, что интервал уменьшения краевого угла смачивания с понижением температуры оказывается достаточно узким:  $400 < T < 420 \text{ K}$ . В этом интервале происходит уменьшение  $\theta$  на  $25^\circ$ , что отвечает уменьшению адгезионного натяжения на 50 %, т. е. от 280 до  $140 \text{ мДж/м}^2$  (для поверхностной энергии висмута принято значение  $\sigma_l = 385 \text{ мДж/м}^2$ , полученное экстраполяцией данных [176] до температуры 400 K).

Система In/Al также характеризуется немонотонной зависимостью краевого угла от температуры (рис. 6.3б), которая подобна зависимости  $\theta(T)$  в системе Sn/C [178, 180], однако почти полностью находится выше температуры плавления индия. Для In/Al получены небольшие относительные переохлаждения ( $\Delta T/T_s \approx 0,05$ ), что вообще характерно для конденсатов металлов на металлических подложках [109, 110]. Начиная с температуры  $T = 420 \text{ K}$  ( $\theta = 60^\circ$ ), краевой угол увеличивается с ростом температуры и при  $T = 490 \text{ K}$  принимает максимальное значение  $\theta = 143^\circ$ . Далее следует быстрое уменьшение  $\theta$ , и при  $T > 500 \text{ K}$  краевой угол имеет постоянное значение  $\theta = 120^\circ$ . Характерно, что при

температуре плавления и ниже ее, в переохлажденном состоянии, индий смачивает алюминиевую подложку. Переход от смачивания к несмачиванию, т. е. изменение знака адгезионного напряжения, в системе In/Al наблюдается при  $T = 440$  К.

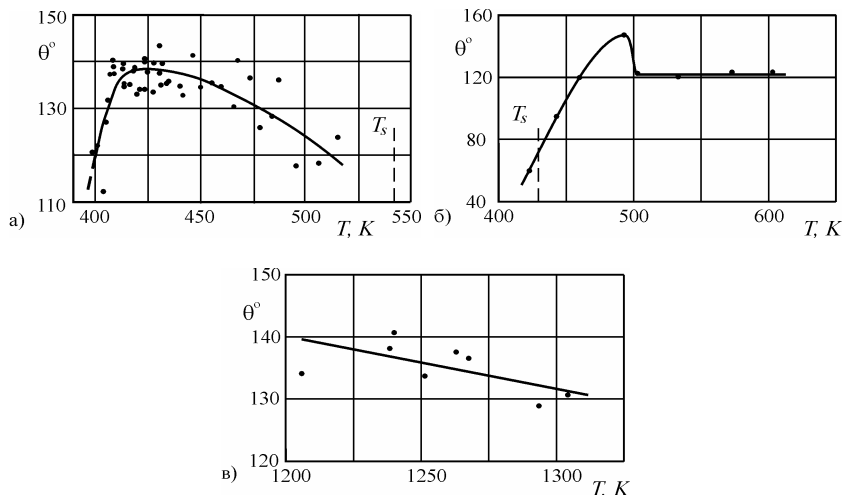


Рис. 6.3. Температурные зависимости смачивания для переохлажденных островковых конденсатов металлов на различных подложках. Системы Bi/C (а), In/Al (б), Cu/C (в) [179]

Для системы Cu/C (рис. 6.3в) температурная зависимость смачивания не имеет каких-либо особенностей: в интервале температур  $1200 < T < 1300$  К наблюдается уменьшение краевого угла с ростом температуры ( $d(\cos\theta)/dT \approx 0,001 \text{ K}^{-1}$ ). Это, с одной стороны, подобно поведению  $\theta(T)$  для системы Bi/C при тех же величинах относительных переохлаждений, а с другой – линейная зависимость  $\theta(T)$  является типичной для контактных систем с не взаимодействующими компонентами [57, 92].

Наблюдаемые изменения краевого угла в области переохлажденного состояния металла, как отмечается в работе [19], вероятно, обусловлены аномальным поведением либо поверхностной энергии жидкого металла, либо межфазной энергии

границы металл – углерод. Если предположить  $\sigma_{ul}$  неизменной или возрастающей с понижением температуры, то в соответствии с уравнением Юнга экспериментальные данные по  $\theta(T)$  свидетельствуют о резком увеличении поверхностной энергии жидкого металла. Так, для олова при  $T \leq 400$  К величина  $\sigma_l$ , найденная в предположении постоянства адгезионного натяжения, превышает соответствующее значение для твердого металла. Следовательно, кристаллизация олова при  $T < 400$  К будет сопровождаться уменьшением поверхностной энергии, что не согласуется с существующими теоретическими представлениями и экспериментальными данными. Таким образом, предположение о постоянстве и, тем более, о возрастании  $\sigma_{ul}$  с увеличением переохлаждения приводит к противоречию. Поэтому в работе [19] считается, что из данных по смачиванию в переохлажденном состоянии наиболее вероятно следует значительное уменьшение межфазной энергии границы переохлажденная капля – подложка при понижении температуры. Зависимости  $\sigma_{ul}(T)$ , рассчитанные с использованием линейной экстраполяции в область больших переохлаждений данных по температурной зависимости поверхностной энергии олова и индия [176], приведены на рис. 6.4.

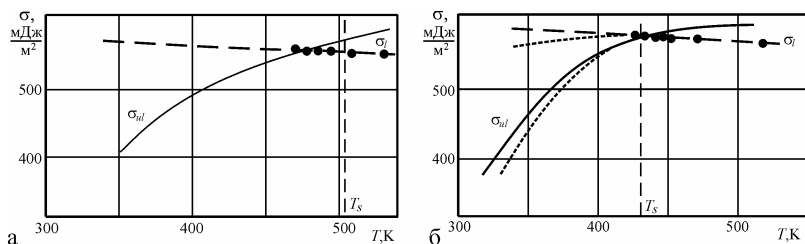


Рис. 6.4. Зависимости поверхностной энергии жидкой фазы [176] межфазной энергии границы капля – подложка от температуры для систем Sn/C (а) и In/C (б). Пунктирные линии на графике (б) соответствуют возможному изменению  $\sigma_l$  и  $\sigma_{ul}$  с температурой за счет адсорбции остаточных газов

Среди причин, вызывающих столь значительное уменьшение межфазной энергии, в работе [19] указывается на адсорбцию газовых примесей, величина которой возрастает с понижением температуры, инверсию поверхностной энергии металла в переохлажденном состоянии и на уменьшение различия между твердой и жидкой фазами при увеличении переохлаждения. Однако, учитывая то обстоятельство, что для ряда исследованных металлов (In, Sn, Bi) инверсия температурной зависимости смачивания наблюдается примерно в одном и том же температурном интервале, а в системе Cu/C, при высоких температурах, не обнаружена вовсе, вероятно, определяющей следует признать [19] возрастающую при таких температурах адсорбцию примесей из остаточных газов, приводящую к уменьшению поверхностной энергии металла и межфазной энергии на границе с углеродной подложкой при увеличении переохлаждения (пунктир на рис. 6.4б), а следовательно, и к экспериментально наблюдаемому улучшению смачивания. С повышением температуры подложки выше 500–600 К происходит увеличение  $\sigma_{\text{и}}$  углеродной пленки вследствие резкого уменьшения адсорбции газов на ее поверхности, что улучшает смачивание.

## **6.2. Влияние давления и состава остаточной атмосферы на смачивание оловом углеродных подложек**

Наблюдаемые экспериментально зависимости  $\theta(T)$  (рис. 6.2, 6.3) не могут быть объяснены линейным изменением поверхностных энергий контактирующих фаз [57]. Кроме того, одним из возможных объяснений немоногохода  $\theta(T)$  является влияние адсорбированных газовых примесей. Поэтому в работах [19, 182] были исследованы температурные зависимости краевых углов смачивания для островковых пленок олова на углеродных подложках, конденсированных при контролируемом составе остаточной атмосферы в условиях, когда существенно уменьшается влияние ад-

сорбированных примесей на поверхностную энергию как углеродных пленок, так и капель металла и границы их раздела.

Препарирование образцов осуществлялось с применением изложенной выше методики [19, 178] в прогреваемой вакуумной установке с металлическими уплотнениями при давлении остаточных газов  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  мм рт. ст. Для контроля остаточной атмосферы использовался радиочастотный масс-спектрометр, а ее состав изменялся путем напуска требуемого газа в установку, откачанную до давления  $10^{-9}$  мм рт. ст., или путем изменения режима работы основного откачивающего насоса (гетероионный насос типа «орбитрон»). Краевые углы смачивания измерялись по электронно-микроскопическим снимкам профилей частиц на свернувшихся (рис. 6.5) или наклонных (рис. 6.6) участках углеродной пленки (методы свертки и наклонного наблюдения [77]). Значение  $\theta$  для фиксированной температуры находилось усреднением с учетом погрешностей значений краевых углов для 10–20 микрочастиц.

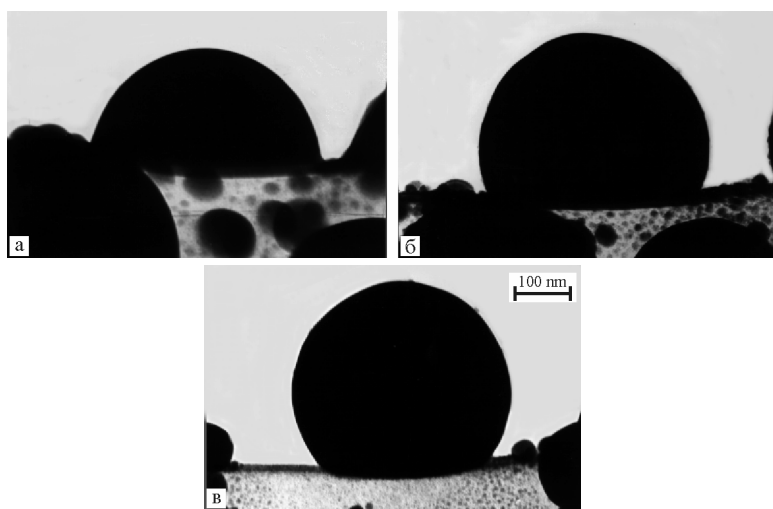
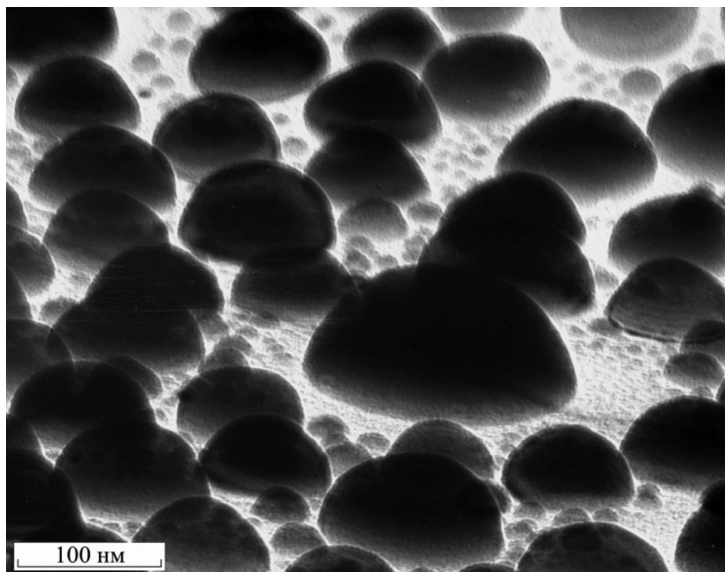


Рис. 6.5. Микроснимки закристаллизовавшихся капель олова, конденсированных в вакууме  $2 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. на углеродных подложках при температурах 350 К (а), 410 К (б) и 500 К (в) [19]



*Рис. 6.6. Электронно-микроскопический снимок островковой пленки олова, конденсированной в вакууме  $2 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. на углеродной подложке при температуре 315 К ( $\theta = 82^\circ$ ) [182]*

Результаты измерений  $\theta(T)$  для капель олова, полученных в различном вакууме, приведены на рис. 6.7. Сравнение экспериментальных данных по смачиванию в пленках олова, препарированных в вакууме  $10^{-6}$  и  $10^{-8}$  мм рт. ст., показывает, что их отличие заключается, во-первых, в отсутствии максимума на зависимости  $\theta(T)$  (давление  $10^{-8}$  мм рт. ст.) и, во-вторых, указанная зависимость при улучшении вакуума смещается в область меньших значений углов смачивания в температурном интервале переохлажденного состояния капель олова 500–350 К (для давления  $10^{-8}$  мм рт. ст. это смещение составляет  $20\text{--}30^\circ$ ).

При температурах подложки  $T > 500$  К для пленок, препарированных в вакууме  $10^{-8}$  мм рт. ст., зависимость  $\theta(T)$  выходит на постоянное значение, и углы смачивания оказываются приблизительно равными углам  $\theta$  для пленок, полученных при  $p = 10^{-5}$  мм рт. ст., но при температурах выше 650 К. Это указы-



вает на то, что максимум на температурной зависимости смачивания для конденсатов олова, индия и висмута, полученных в вакууме  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст. [178, 180], обусловлен влиянием адсорбированных газовых примесей из остаточной атмосферы, которые соответствующим образом изменяют поверхностные энергии контактирующих фаз. При конденсации же в вакууме  $10^{-6}$  мм рт. ст. при температурах выше 650 К происходит десорбция газовых примесей с поверхности подложки, а для пленок, полученных в вакууме  $10^{-8}$  мм рт. ст., эти примеси отсутствуют и при более низких температурах, и в результате значения углов смачивания в обоих случаях практически совпадают. Характерно, что зависимость  $\theta(T)$  для пленок, конденсированных в вакууме  $10^{-7}$  мм рт. ст., занимает промежуточное положение между данными для образцов, полученных при  $p = 10^{-6}$  и  $10^{-8}$  мм рт. ст.

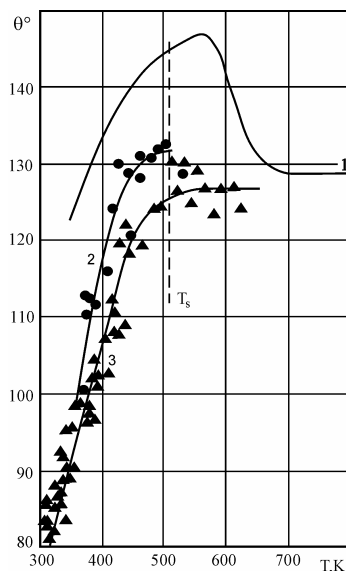


Рис. 6.7. Температурная зависимость краевого угла смачивания углеродных подложек островковыми конденсатами олова, препарированными при различных давлениях остаточных газов: 1)  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. [178], 2)  $3 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. и 3)  $2 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. [19]

Необходимо отметить, что для переохлажденного состояния олова снижение температуры во всех случаях приводит к уменьшению краевых углов. При давлении остаточных газов  $10^{-8}$  мм рт. ст. улучшение смачивания оказывается весьма значительным и составляет  $\Delta\theta \approx 50^\circ$ . Изменение смачивания с температурой хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими снимками профилей частиц (рис. 6.5) и наклонных участков пленки вблизи температуры максимального переохлаждения (рис. 6.6). При этом, как можно видеть из графика (рис. 6.7, кривая 3) и микроснимков (рис. 6.5, 6.6), в области глубоких переохлаждений (при  $T < 350$  К) наблюдается переход от несмачивания ( $\theta > 90^\circ$ , межфазная энергия границы капля – подложка  $\sigma_{ul}$  превышает поверхностную энергию подложки  $\sigma_u$ :  $\sigma_{ul} > \sigma_u$ ) к смачиванию ( $\theta < 90^\circ$ ,  $\sigma_{ul} < \sigma_u$ ). Наличие такого перехода, а по существу – изменения знака адгезионного натяжения  $\sigma_u - \sigma_{ul}$ , подтверждает вывод о значительном уменьшении с температурой межфазной энергии границы переохлажденная капля – подложка, определяющим фактором которого, как отмечается в работе [19], является возрастающая при понижении температуры адсорбция примесей из остаточных газов.

В работе [182] предпринята попытка выяснить, какие именно компоненты остаточной атмосферы ответственны за немонотонное поведение краевого угла. Зависимости (рис. 6.7) получены в условиях, когда состав атмосферы при конденсации пленок определяется парциальными скоростями откачки различных газов гетероионным титановым насосом типа «орбитрон» с охлаждаемой водой рабочей поверхностью. В соответствии с результатами масс-спектрометрических исследований, основными компонентами такой остаточной атмосферы являются газы метановой группы, азот, кислород, оксид углерода, аргон и вода (для установки без предварительного прогрева). При охлаждении рабо-

чей поверхности жидким азотом изменяются скорости откачки различных газов и основными компонентами атмосферы являются газы метановой группы, которые образуются из двуокиси углерода и воды в процессе работы гетероионного насоса. Температурная зависимость смачивания, соответствующая таким условиям откачки, приведена на рис. 6.8 (кривая 4).

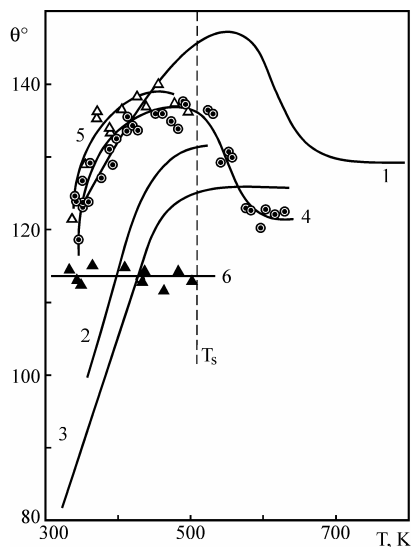


Рис. 6.8. Температурные зависимости угла смачивания для частиц олова, конденсированных на углеродной подложке при различном давлении и составе остаточных газов: 1)  $10^{-6}$  мм рт. ст.; 2)  $10^{-7}$  мм рт. ст.; 3)  $10^{-8}$  мм рт. ст.; 4)  $10^{-9}$  мм рт. ст. (охлаждение насоса жидким азотом); 5)  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст. (напуск метана); 6)  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст. (напуск кислорода) [182]

Полученная зависимость оказалась подобной зависимости  $\theta(T)$ , соответствующей вакууму  $10^{-6}$  мм рт. ст. при охлаждении насоса водой (кривая 1) [178–180], то есть имеет максимум вблизи температуры плавления олова. На этом основании в работе [182] делается вывод, что переход от монотонной зависимости к зависимости с максимумом обусловливается влиянием газов метановой группы. Это предположение также подтверждается

[182] измерениями температурной зависимости смачивания для пленок, препарированных при давлении  $10^{-6}$  мм рт. ст. в обогащенной метаном атмосфере, которая создавалась путем напуска метана в вакуумную камеру, предварительно откачанную до давления  $10^{-9}$  мм рт. ст. Полученные при этом результаты (кривая 5 на рис. 6.8) хорошо согласуются с данными, отвечающими охлаждению рабочей поверхности насоса жидким азотом при давлении  $10^{-9}$  мм рт. ст.

Одним из наиболее активных газов, присутствующих в остаточной атмосфере при конденсации пленок исследуемой системы, является кислород. Поэтому в работе [182] была исследована зависимость  $\theta(T)$  при препарировании пленок в атмосфере кислорода при давлении  $10^{-6}$  мм рт. ст. Полученные результаты приведены на рис. 6.8 (зависимость 6). В атмосфере кислорода в исследованном интервале температур  $340 < T < 500$  К краевой угол смачивания оказывается приблизительно постоянным, то есть эффект улучшения смачивания с увеличением переохлаждения не наблюдается вообще. Это объясняется [182] тем, что в соответствии с электронографическими данными при конденсации олова в атмосфере кислорода на начальных стадиях образуется оксид олова  $\text{SnO}$  и полученное значение  $\theta \sim 114^\circ$  отвечает смачиванию оловом собственного оксида. При этом, вероятно, не успевают проявляться явления адсорбции и десорбции других газовых примесей и краевой угол практически не зависит от температуры. В то же время, как показывает сравнение имеющихся данных, соответствующих препарированию образцов в различных условиях (кривые 1–5 на рис. 6.8), при конденсации в равновесной атмосфере кислород не оказывает никакого влияния на ход зависимости  $\theta(T)$ . Это связано с тем, что кислород как химически активный газ эффективно откачивается насосами, работающими на принципе гетерного поглощения, и вследствие это-

го его концентрация в остаточной атмосфере недостаточна для образования заметных количеств оксидов, а следовательно, и для изменения температурной зависимости смачивания.

Анализ результатов [19, 177–182] позволяет предположить, что собственно переохлажденное состояние металла не является основной причиной резкого улучшения смачивания с понижением температуры для легкоплавких металлов. На это указывает также то, что инверсия температурной зависимости смачивания наблюдается как вблизи температуры плавления (Sn/C, In/C), так и выше (In/Al), и ниже (Bi/C) ее, а для системы Cu/C [179] отсутствует вообще. Однако этот вывод нельзя считать окончательным, поскольку для системы Cu/C зависимость  $\theta(T)$  исследована при небольших относительных переохлаждениях ( $\Delta T/T_s \approx 0,12$ ), и, возможно, поэтому не обнаружена инверсия смачивания. Таким образом, имеющиеся к настоящему времени данные указывают на общность явления инверсии смачивания, однако еще не позволяют дать однозначный ответ на вопрос о ее механизме.

### **6.3. Размерный эффект при смачивании в переохлажденных конденсатах**

Ранее (см. подраздел 2.2), на примере ряда контактных систем (Sn/C, In/C, Bi/C, Pb/C, Au/C, Pb/Si) было показано, что смачивание аморфных нейтральных подложек жидкими металлами улучшается при уменьшении размеров микрокапель [51, 69]. Этот эффект является следствием уменьшения поверхностной энергии собственно капель металла  $\sigma_l$  и межфазной энергии границы капли – подложка [51, 69] и исследован только для температур, превышающих температуру плавления металла. В то же время, известно, что кристаллизация малых частиц и, в частности, вакуумных конденсатов происходит при значительных переохлаждениях [109, 110], и для описания этого процесса необходимо знание

как абсолютных значений краевых углов при соответствующих температурах, так и их размерной зависимости.

Такие исследования для островковых пленок олова на аморфной углеродной подложке выполнены в работах [180, 181]. Учитывая размер частиц и использование просвечивающей электронной микроскопии, краевые углы смачивания определялись с помощью изложенных в третьей главе метода «свертки» и метода наклонного наблюдения (рис. 6.6).

Результаты измерений краевых углов смачивания в системе Sn/C при температурах 400 К и 315 К приведены на рис. 6.9, из которого видно, что для переохлажденных капель, так же как и для равновесных [9, 51, 69], наблюдается уменьшение краевого угла с уменьшением размеров капель. Однако численные значения краевых углов для капель одинаковых размеров оказываются другими, и зависимость  $\theta(R)$  ( $R$  – радиус капли) для переохлажденных капель смещена в область меньших значений  $\theta$  на величины  $\Delta\theta \approx 15^\circ$  и  $55^\circ$  для температур 400 К и 315 К, соответственно.

Сравнение полученных данных с известными результатами по размерному эффекту смачивания при  $T > T_s$  [9, 51, 69] позволяет предположить, что механизм эффекта для метастабильных капель (при  $T < T_s$ ) тот же, что и для равновесных, то есть обусловлен зависимостью от размера поверхностной энергии собственно капли и межфазной энергии границы капля – подложка [9, 51, 69]. Это подтверждается еще и тем, что полученные зависимости  $\theta(R)$  оказываются линейными в координатах « $\cos\theta - 1/R$ », что характерно и для исследованных ранее других контактных систем [9, 69]. В рамках этого предположения интерпретация результатов в работах [180, 181] проведена по методике (см. подраздел 2.2), которая была использована для ряда контактных систем при температурах выше температуры плавления с помощью со-

отношения (4.14), описывающего равновесное состояние микрокапли на твердой подложке [9, 51, 69] с учетом размерных зависимостей соответствующих поверхностных энергий.

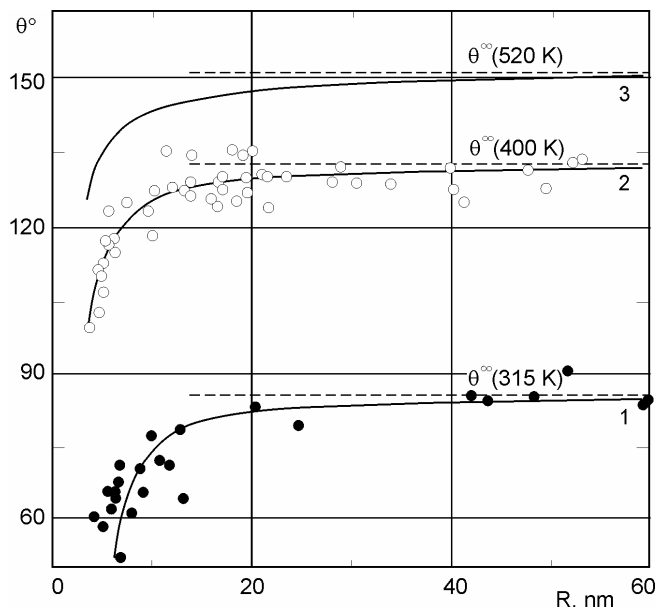


Рис. 6.9. Зависимость угла смачивания от радиуса переохлажденных (1 –  $T = 315$  K, 2 –  $T = 400$  K [180, 181]) и равновесных (3 –  $T = 520$  K [9, 69]) микрокапель олова

Необходимо отметить, что численная обработка результатов эксперимента затруднена из-за отсутствия данных по поверхностной энергии олова при больших переохлаждениях. Однако, согласно измерениям поверхностного натяжения ряда переохлажденных металлов [176], при переходе через точку плавления на зависимости  $\sigma_l(T)$  не наблюдается каких-либо особенностей. Поскольку обычно температурная зависимость поверхностной энергии жидких металлов в широком интервале температур близка к линейной, для определения  $\sigma_l$  при  $T < T_s$  в работах [180, 181] использована линейная экстраполяция имеющихся литературных данных, относящихся к более высоким температурам [176].

Используя найденные таким образом значения  $\sigma_l = 560$  мДж/м<sup>2</sup> при  $T = 400$  К и  $\sigma_l \approx 580$  мДж/м<sup>2</sup> при  $T = 315$  К и предполагая, что характер размерной зависимости  $\theta(R)$  сохраняется и в переохлажденном состоянии, то есть принимая для параметра  $\alpha$  значения, соответствующего равновесным каплям ( $\alpha = 0.28$  нм [9, 69]), для  $T = 400$  К из анализа экспериментальных данных с помощью выражения (4.14) в работах [180, 181] были получены оценки параметров, определяющих полученную размерную зависимость:  $\beta = 1.6$  нм,  $\theta^\infty = 134^\circ$  и  $\sigma_{ul}^\infty = 500$  мДж/м<sup>2</sup>. Для равновесных капель, т. е. при  $T = 520$  К, соответствующие параметры зависимости  $\theta(R)$  оказываются несколько иными:  $\beta = 1.0$  нм,  $\theta^\infty = 152.7^\circ$  и  $\sigma_{ul}^\infty = 592$  мДж/м<sup>2</sup> [9, 51, 69].

Поскольку для олова в переохлажденном состоянии наблюдается понижение краевого угла, вплоть до изменения характера контактного взаимодействия, т. е. переход от несмачивания к частичному смачиванию [9, 19, 182], это сопровождается значительным уменьшением межфазной энергии границы раздела капля – подложка  $\sigma_{ul}^\infty$ . В соответствии с выполненными в работе [181] оценками, при температуре  $T = 315$  К краевой угол смачивания составляет  $\theta^\infty = 86^\circ$ , а величина межфазной энергии по сравнению с соответствующим значением для равновесной капли уменьшается в несколько раз  $\sigma_{ul}^\infty \approx 90$  мДж/м<sup>2</sup> и становится меньше поверхностной энергии твердой подложки. Вследствие этого, а также ввиду того, что экстраполяция значений поверхностных энергий от температуры плавления олова (505 К) до 315 К выглядит неправомочной, провести численную оценку размерных зависимостей поверхностной и межфазной энергий в исследованной контактной системе при глубоких переохлаждениях не представляется возможным. В то же время полное сходство зависимостей  $\theta(R)$  для равновесных и для переохлажденных частиц дает основание утверждать, что они обусловлены теми же зако-



номерностями, т. е. изменением с размером соответствующих поверхностной и межфазной энергий.

### **Выводы**

Обнаружена немонотонная температурная зависимость краевого угла смачивания углеродных подложек островковыми пленками легкоплавких металлов вблизи их температуры плавления. Наблюдается значительное улучшение смачивания с увеличением степени переохлаждения жидкого металла вплоть до перехода от несмачивания к смачиванию (система Sn/C). При этом на температурную зависимость смачивания в островковых пленках существенное влияние оказывают газовые примеси из остаточной атмосферы.

Размерный эффект при смачивании для переохлажденных островковых конденсатов олова на аморфной углеродной подложке, так же как и для равновесных частиц, является следствием понижения поверхностной энергии собственно частиц и межфазной энергии границы капли – подложка.

## **Глава 7 Температурная зависимость поверхностной энергии наночастиц**

### **7.1. Размерный эффект плавления наночастиц и поверхностная энергия**

В этой главе рассматриваются метод и результаты определения температурной зависимости поверхностной энергии металлических частиц в кристаллическом состоянии в широком диапазоне температур [183]. Эта методика была предложена авторами работ [30–32] на основе анализа данных по размерному эффекту плавления наночастиц. Известно, что температура плавления малой частицы зависит от ее размера, и эта зависимость определяется разностью поверхностных энергий твердой и жидкой фаз. При термодинамическом рассмотрении существует несколько моделей для описания размерного эффекта понижения температуры плавления малых частиц, но как показывает количественный анализ экспериментальных данных, наиболее приемлемой оказывается модель тройной точки. В рамках этой модели задача о температуре плавления малой частицы впервые была решена Павловым [184], который определил точку плавления из условия равенства химических потенциалов малых жидких и кристаллических частиц сферической формы радиусом  $R$  равной массы, находящихся в равновесии с собственным паром (модель тройной точки) и получил выражение для связанного с размером изменения температуры плавления

$$\frac{T_s - T_R}{T_s} = \frac{\mu}{\lambda \rho_s} \frac{3}{R} \left( \sigma_s - \sigma_l \left( \rho_l / \rho_s \right)^{1/3} \right), \quad (7.1)$$

где  $T_s$  и  $T_R$  – температуры плавления массивного образца и частицы радиуса  $R$  соответственно,  $\mu$  – молекулярный вес,  $\lambda$  – теплота плавления,  $\sigma$  и  $\rho$  – поверхностные энергии и плотности соответствующих фаз (здесь и далее индексы  $s$  и  $l$  относятся к кристаллической и жидкой фазам соответственно).

Из соотношения (7.1) следует, что по экспериментальным данным зависимости  $T_R(R)$  можно вычислить разность поверхностных энергий твердой и жидкой фаз, т. е.  $\Delta\Omega = \sigma_s - \sigma_l (\rho_l / \rho_s)^{1/3}$ , и затем при известной величине  $\sigma_l$  найти  $\sigma_s$ . Впервые такой анализ был предложен в работах [30–32], где были рассмотрены возможности определения поверхностной энергии в твердой фазе и ее температурной зависимости по экспериментальным данным  $T_R(R)$ . Это возможно, поскольку разность  $\Delta\Omega$  не является постоянной величиной, а изменяется в соответствии с температурным изменением  $\sigma_s$  и  $\sigma_l$ . С учетом этого выражение для температуры плавления малых частиц можно представить в виде [32]

$$\frac{T_s - T_R}{T_s} = \frac{3\Delta\Omega_0}{\lambda(R - \Delta R)}, \quad (7.2)$$

где  $\Delta\Omega_0 = \sigma_s^0 - \sigma_l^0(1 + \delta_V/3)$  – изменение поверхностной энергии при плавлении при температуре  $T_s$ ;  $\Delta R = 3T_s[\gamma_l(1 + \delta_V/3) - \gamma_s]/\lambda\rho_s$  ( $\gamma_l = \partial\sigma_l/\partial T$  и  $\gamma_s = \partial\sigma_s/\partial T$  – температурные коэффициенты поверхностной энергии жидкой и твердой фаз соответственно);  $\sigma^0$  – поверхностная энергия соответствующей фазы при температуре плавления массивного образца  $T_s$ ,  $\delta_V$  – относительное изменение объема при плавлении.

Из (7.2) следует, что по экспериментальной зависимости  $T_R(R)$  можно вычислить  $\Delta\Omega$  при различных температурах и, если

известен характер температурной зависимости поверхностной энергии жидкой фазы  $\sigma_l(T)$  ниже  $T_s$ , то найти и зависимость  $\sigma_s(T)$ . В работе [32] был выполнен детальный анализ этой методики с использованием представлений о поверхностной энергии жидкой и кристаллической фаз в рамках модели локально-конфигурационного приближения Б. Я. Пинеса [49]. Используя практически первые количественные экспериментальные данные по плавлению малых капель In и Sn [63, 74], авторы работы [32] показали возможность расчета поверхностной энергии для кристаллической фазы в широком интервале температур и для металлов с различной структурой. Обоснование определения поверхностной энергии в твердой фазе по данным о понижении температуры плавления малых частиц приведено в работе [183].

При использовании данного метода необходимо учесть следующее. Во-первых, экспериментально температура плавления измеряется для островков металлов на различных подложках (пленки аморфного углерода и кремния, пленки SiO, MoS<sub>2</sub> и др.) и поэтому такие малые частицы, строго говоря, нельзя считать свободными. Температура плавления малых частиц заметно отличается от значения в массиве при размерах последних  $R < 30$  нм, т. е. когда уже сама поверхностная энергия начинает зависеть от размера, что также не учитывается в уравнении Павлова (7.1). И во-вторых – поскольку поверхностная энергия жидкой фазы, как правило, известна при  $T > T_s$  [79, 80], а для определения  $\sigma_s(T)$  необходимо знание величины  $\sigma_l(T)$  значительно ниже  $T_s$  вплоть до температур  $(0,6–0,7)T_s$ , то возникает необходимость обоснования правомерности экстраполяции  $\sigma_l(T)$  в область столь больших переохлаждений для нахождения  $\sigma_s$ .

Относительно первого замечания. Легко показать, что для частицы, имеющей форму шарового сегмента и образующей с подложкой угол  $\theta$ , в предположении его неизменности при

плавлении изменение температуры плавления также описывается выражением (7.2) [183]. Отличие заключается лишь в том, что объем плавящейся частицы в  $\Phi(\theta)$  раз меньше объема свободной частицы того же радиуса ( $\Phi(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4$  – так называемый геометрический фактор, изменяющийся в пределах от нуля до единицы при изменении краевого угла смачивания от 0 до  $180^\circ$  соответственно). Как было показано выше (см. главу 2), обычно для островковых металлических пленок на аморфных нейтральных подложках  $\theta \approx (120\text{--}150)^\circ$  (пленки аморфного углерода, кремния, SiO, MoS<sub>2</sub> и др.) [69], а геометрический фактор  $\Phi(\theta)$  будет составлять 0,9–0,95. При таких значениях углов  $\theta$  влияние подложки несущественно и электронно-микроскопически определяется именно радиус частиц, входящий в выражение для понижения температуры плавления. На этом основании при анализе экспериментальных результатов по плавлению малых частиц в островковых пленках на несмачиваемых подложках можно пользоваться соотношением Павлова в виде (7.2).

Погрешность при определении поверхностной энергии твердой фазы из данных по понижению температуры плавления малых частиц, связанной с отличием их поверхностной энергии  $\sigma_s$  от значения для массивных образцов  $\sigma_\infty$ , можно оценить как

$$\frac{\Delta\sigma_s}{\sigma_{s,\infty}} = \frac{\Delta\Omega_\infty}{\sigma_{l,\infty}} \frac{1 - \Delta\Omega/\Delta\Omega_\infty}{1 + \Delta\Omega_\infty/\sigma_{l,\infty}}. \quad (7.3)$$

Принимая  $\Delta\Omega_\infty/\sigma_{l,\infty} \approx 0,15$  [49] и учитывая, что для малых металлических частиц, например Pb, Ag, Au, размером 3–5 нм согласно результатам, приведенным в подразделе 2.2, поверхностная энергия составляет  $(0,6\text{--}0,7)\sigma_\infty$ , из (7.3) следует  $\Delta\sigma_s/\sigma_s \leq 1,5\%$ . Это значение находится в пределах погрешности существующих методов определения  $\sigma_s$  для массивных образцов, которая может достигать 10 % и более [12].

Правомерность использования линейной экстраполяции величин поверхностных энергий жидкой фазы  $\sigma_l$  в область значительных переохлаждений подтверждается следующим. Измерения поверхностной энергии жидких Bi, In, Sn, Pb и Ga методом большой капли в интервале температур, включающем область переохлажденного состояния  $\Delta T = (T_s - T) \leq 50$  К, указывают, что линейная зависимость  $\sigma_l(T)$  сохраняется и при  $T < T_s$  [176]. Далее, в рамках локально-конфигурационного приближения с учетом вклада только поверхностного слоя, поверхностная энергия жидкой фазы выражается через теплоту испарения  $\lambda_f$  в виде [49] соотношения

$$\sigma_l = \alpha_l^* \lambda_f = \alpha_l^* \left( \lambda_f^k + \int_T^{T_k} c_p^l dT \right), \quad (7.4)$$

где  $\alpha_l^*$  – структурный коэффициент, зависящий от объемного и поверхностного координационных чисел и поверхностной плотности атомов,  $\lambda_f^k$  – теплота испарения при температуре кипения  $T_k$ ,  $c_p^l$  – теплоемкость жидкой фазы при постоянном давлении).

Согласно результатам работы [32], коэффициент  $\alpha_l^*$  слабо зависит от температуры, и поэтому из (7.4) следует

$$\partial \sigma_l / \partial T = -\alpha_l^* c_p^l, \quad (7.5)$$

т. е. температурный коэффициент поверхностной энергии жидкой фазы пропорционален ее теплоемкости, которая согласно имеющимся экспериментальным данным [185, 186] для ряда переохлажденных металлов (Hg, In, Sn, Bi) в указанном температурном интервале практически не зависит от температуры. Это, в свою очередь, дает основания использовать для нахождения  $\sigma_l$  в температурном интервале  $(0,6-1)T_s$  линейную экстраполяцию в следующем виде:  $\sigma_l(T) = \sigma_l(T_s) - \partial \sigma_l / \partial T (T_s - T)$ .

## 7.2. Температурная зависимость поверхностной энергии в твердой фазе

С учетом вышеизложенного по предложенной в работах [30–32] методике, авторами [183] вычислены величины поверхностных энергий в твердой фазе и ее температурной зависимости для ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb, Al, Au и Pt) в кристаллическом состоянии в интервале температур  $(0,6-1)T_s$ . Для этого были использованы имеющиеся экспериментальные данные по плавлению малых частиц различных авторов [27, 28, 63, 71–76, 187–195]. Эти данные приведены на рис. 7.1 и 7.2.

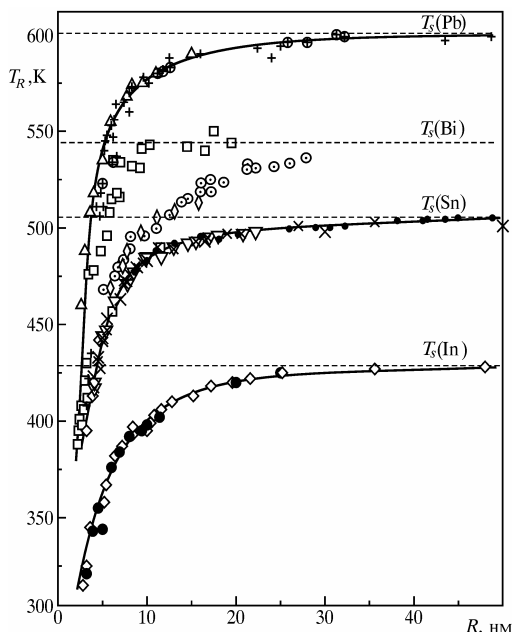


Рис. 7.1. Зависимости температуры плавления от радиуса микрочастиц: Pb + – [187], ⊕ – [72], Δ – [75]; Bi □ – [73], ◇ – [76]; ⊖ – [75]; Sn ● – [75], ○ – [63], × – [76, 88], ▽ – [194]; In ● – [187], ◇ – [76]

Следует отметить, что независимо от метода регистрации момента плавления малых частиц (электронография, светлопольная и темнопольная микроскопия, кинетика испарения, ска-

нирующая нанокалориметрия) экспериментальные зависимости  $T_R(R)$  различных авторов хорошо коррелируют между собой.

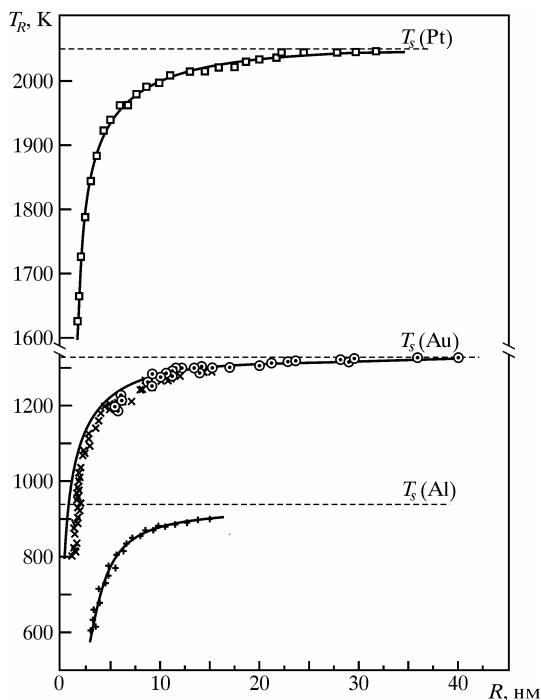


Рис. 7.2. Зависимости температур плавления от радиуса микрочастиц различных металлов: платина –  $\square$  [195]; золото –  $\times$  [27, 28],  $\ominus$  [71]; алюминий –  $+$  [191]

Для всех металлов размерный эффект плавления заметно проявляется при размерах частиц менее 30 нм. Исключение составляют результаты по плавлению частиц висмута, которые по данным работ различных авторов [73, 75, 76] имеют разброс, достигающий не менее 10 %. Характерно, что в работе [73] для частиц висмута, размером более 20 нм, наблюдались температуры плавления, превышающие объемные значения на величину, большую отмеченной авторами точности измерения температуры. К сожалению, авторы последней работы не приводят сведений об исходном состоянии микрокри-



сталлов висмута. В то же время известно, что форма микрокристаллов может оказывать значительное влияние на их температуру плавления.

С использованием приведенных на рис. 7.1 и 7.2 зависимостей  $T_R(R)$  в рамках модели плавления малых частиц Павлова по соотношению (7.2) были вычислены зависимости  $\Delta\Omega(T)$  и  $\sigma_s(T)$  для ряда металлов In, Sn, Bi, Pb, Al, Au и Pt в кристаллическом состоянии в интервале температур  $(0,6-1)T_s$ , [99, 183]. Для расчетов использованы величины  $\lambda$  и  $\rho$  металлов по данным [79] и зависимости  $\sigma_l(T)$  и  $\partial\sigma_l/\partial T$  по данным [80]. Полученные результаты представлены на рис. 7.3 и 7.4.

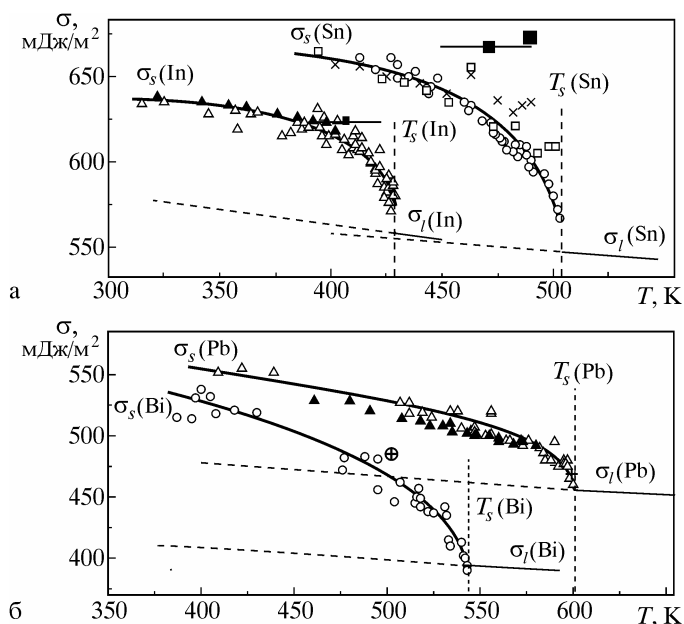


Рис. 7.3. Температурная зависимость поверхностной энергии для In и Sn (по данным  $T_R(R)$ :  $\Delta$  – [74],  $\blacktriangle$  – [187],  $\square$  – [188],  $\circ$  – [63],  $\times$  – [76]) (а) и для Bi и Pb по данным  $T_R(R)$ :  $\circ$  – [72, 73, 75, 76],  $\Delta$  – [187],  $\blacktriangle$  – [76] (б); (пунктирные линии – экстраполяция зависимостей  $\sigma_l(T)$  в область переохлажденного состояния); ( $\blacksquare$  – данные по крипу [86, 196],  $\oplus$  – по испарению малых частиц [27, 28])

Для всех металлов величины  $\sigma_s$ , определенные по размерной зависимости температуры плавления  $T_R(R)$  на основании исследований различных авторов, согласуются с имеющимися литературными данными по поверхностной энергии  $\sigma_s$  для массивных образцов, полученными независимыми методами (см. рис. 7.3, 7.4 и табл. 2.1). Следует отметить, что в кристаллическом состоянии поверхностная энергия существенно зависит от кристаллографической ориентации поверхности. В то же время, согласно данным работ [16, 17], малые частицы, как правило, ограничены низкоиндексными гранями. Поэтому полученные значения поверхностной энергии, вероятно, следует рассматривать как усредненное значение по граням с низкими индексами.

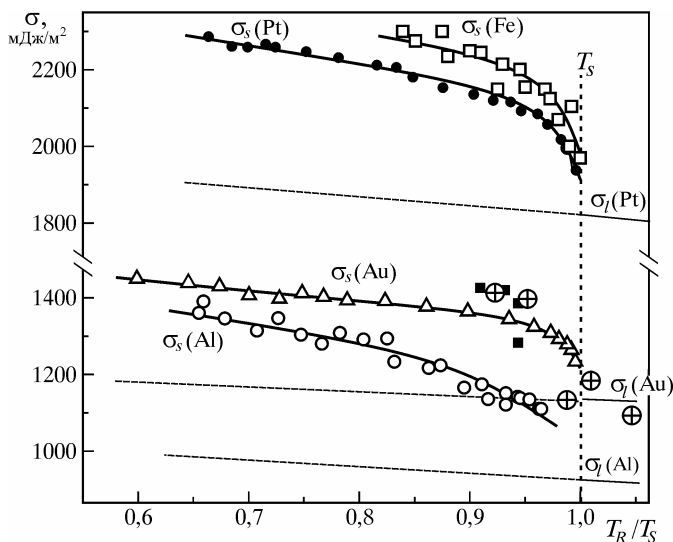


Рис. 7.4. Температурная зависимость поверхностной энергии для Al —  $\circ$ , Au —  $\Delta$  и Pt —  $\bullet$  (по данным  $T_R(R)$ : Al [191], Au [27, 28, 71], Pt [195]);  $\square$  — данные для Fe по деформации при смачивании [197] и для Au:  $\blacksquare$  — по крипу [85, 86],  $\oplus$  — по испарению [28])

Видно, что для всех указанных металлов наблюдается общая тенденция, проявляющаяся в том, что величины  $\sigma_s$  имеют нелиней-

ную температурную зависимость в области предплавильных температур [183]. При относительных температурах ниже  $T/T_s \leq (0,85-0,9)$ , как видно из рис. 7.3 и 7.4, температурный коэффициент поверхностной энергии для всех металлов становится примерно постоянным и составляет по модулю  $(0,3-0,4)$  мДж/м<sup>2</sup>К.

Нелинейное уменьшение  $\sigma_s$  при  $T \rightarrow T_s$ , вероятно, для металлов имеет общий характер. В пользу этого дополнительно свидетельствуют результаты работы [197], где методом деформации твердой поверхности при смачивании, фиксируемой путем измерения гистерезиса смачивания и на металлографических снимках поперечных сечений капле, определена поверхностная энергия для макроскопических образцов железа (карбонильное железо, очищенное зонной плавкой) в интервале температур (1580–1790) К (рис. 7.4).

Эффект нелинейного прироста температурного коэффициента твердой фазы  $|\partial\sigma_s/\partial T|$  при  $T \rightarrow T_s$  впервые был рассмотрен в работах [30, 31] для In и Sn и полностью подтверждается на примере расчетов  $\sigma_s$ , выполненных для Bi, Pb, Al, Au [18, 183] на основе более поздних и подробных результатов по понижению температуры плавления малых частиц [27, 28, 63, 71–76, 187–195].

Температурную зависимость поверхностной энергии твердой фазы в предплавильной области температур можно объяснить, учитывая связь коэффициента  $\partial\sigma_s/\partial T$  с теплоемкостью твердой фазы при постоянном давлении  $c_p^s$  [183].

Действительно, в соответствии с [31] поверхностная энергия твердой фазы определяется выражением

$$\sigma_s = \alpha_s^* \left( \lambda_f^k + \lambda + \int_{T_s}^{T_k} c_p^l dT + \int_{T_r}^{T_s} c_p^s dT \right). \quad (7.6)$$

Поскольку  $\alpha_s^*$  ( $\alpha_s^*$  – структурный коэффициент, который зависит от объемного и поверхностного координационных чисел

и поверхностной плотности атомов) слабо зависит от температуры, то коэффициент температурной зависимости поверхностной энергии  $\partial\sigma_s/\partial T$  в основном определяется теплоемкостью в твердой фазе  $c_p^s$ , т. е.

$$\partial\sigma_s/\partial T = -\alpha_s^* c_p^s. \quad (7.7)$$

Известно, что теплоемкость металлов  $c_p^s$  в предплавильной области температур также испытывает нелинейный прирост, который обусловлен согласно теории динамики кристаллической решетки [48, 198] возрастанием концентрации вакансий при  $T \rightarrow T_s$ . При этом величина прироста теплоемкости определяется выражением

$$\Delta c_p^s = C_V E_V^2 / kT^2, \quad (7.8)$$

где  $E_V$  – энергия образования вакансий,  $C_V = A \exp(-E_V/kT)$  – их концентрация.

Поэтому в соответствии с (7.7) и (7.8) прирост температурного коэффициента  $\Delta|\partial\sigma_s/\partial T|$ , а значит, и нелинейная зависимость  $\sigma_s(T)$  при  $T \rightarrow T_s$ , вероятно, есть следствие увеличения концентрации вакансий в предплавильной области температур. Действительно, расчет температурного коэффициента  $\partial\sigma_s/\partial T$  для индия, олова [30, 31], свинца и золота показывает, что его модуль в области предплавильных температур изменяется примерно по такому же закону, что и теплоемкость  $c_p^s$  (рис. 7.5а).

Исходя из этого, в работе [183] оценена энергия образования вакансий с использованием данных по температурному коэффициенту поверхностной энергии, представленных в координатах « $\ln T^2 \Delta|\partial\sigma_s/\partial T| - 1/T$ » в соответствии с соотношениями (7.7) и (7.8) (рис. 7.5). Выполненные расчеты дали величины энергий образования моновакансий для In (0,65 эВ) [30], Sn (0,55 эВ), Pb (0,45 эВ) и Au (0,9 эВ), которые хорошо согласуются с соответст-

вующими литературными данными [198], полученными различными независимыми методами (закалочные эксперименты, высокотемпературная калориметрия и прецизионные дилатометрические измерения).

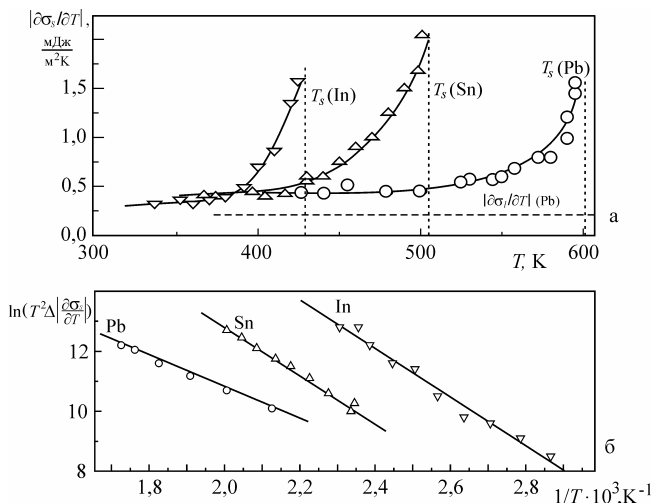


Рис. 7.5. Зависимость температурного коэффициента поверхностной энергии  $|\partial\sigma_s/\partial T|$  (а) и величины  $\ln(T^2\Delta|\partial\sigma_s/\partial T|)$  (б) от температуры для Pb(○), Sn(Δ) и In (▽)

Такой же вывод о вакансионном механизме нелинейной зависимости  $\sigma_s(T)$  при  $T \rightarrow T_s$  получен в [183] с использованием результатов работы [48], в которой в рамках электронной теории поверхностной энергии металлов показано, что уменьшение поверхностной энергии  $\sigma_s$  вблизи температуры плавления, обусловленное наличием вакансий, прямо пропорционально их концентрации, т. е.

$$\Delta\sigma_s/\sigma_s \approx -(1 + \gamma - g\beta)C_v \quad (7.9)$$

( $\gamma$ ,  $g$  и  $\beta$  – зависящие от типа металла коэффициенты).

В работе [183] на основании анализа данных по  $\sigma_s(T)$  в координатах « $\ln(\Delta\sigma/\sigma) - 1/T$ » в соответствии с выражением (7.9) также

оценена энергия образования вакансий  $E_V$  и получены следующие значения: In – 0,5 эВ, Sn – 0,62 эВ и Pb – 0,6 эВ. Близкие значения величин  $E_V$  подтверждают правомерность сделанных предположений о вакансионном механизме нелинейной температурной зависимости поверхностной энергии твердой фазы в предплавильной области температур.

### **7.3. Закон соответственных состояний для поверхностной энергии металлов**

Подобный вид температурных зависимостей, приведенных на рис. 7.3 и 7.4, указывает на возможность обобщения результатов по поверхностным энергиям кристаллической фазы различных металлов. Поскольку температуры плавления исследованных металлов существенно различны, то на первом этапе обобщения данных по  $\sigma_s$  температурные зависимости поверхностной энергии различных металлов следует сравнивать при относительных температурах, т. е., представляя их в координатах « $\sigma_s$  —  $T/T_s$ » [18] (см. рис. 7.4).

Как отмечалось выше, температурная зависимость  $\sigma_s(T)$  для всех указанных металлов имеет общие закономерности, а именно: она близка к линейной при относительных температурах ниже  $T/T_s \approx (0,85-0,9)$  и нелинейно уменьшается в предплавильной области температур. Оценка температурного коэффициента  $\partial\sigma_s/\partial T$  в интервале температур  $(0,6-0,8)T_s$  дает значения (по модулю в мДж/м<sup>2</sup>К): 0,33 (In), 0,5 (Sn), 0,57 (Bi), 0,45 (Pb) и 0,25–0,35 для Al, Au и Pt. Эти величины в 2–3 раза превышают соответствующие значения  $\partial\sigma_l/\partial T$  для металлов в жидкой фазе [199]. В литературе для коэффициентов  $\partial\sigma_s/\partial T$  имеются лишь оценочные значения, которые изменяются в пределах 0,3–1 мДж/м<sup>2</sup>К [12]. В предплавильной области температур  $(0,9-1)T_s$  среднее значение коэффициента  $\partial\sigma_s/\partial T$  также примерно одинаково для всех металлов и составляет по модулю 1,5–2 мДж/м<sup>2</sup>К.

Выполненный выше общий анализ результатов по  $\sigma_s$  для различных металлов, которые приведены на рис. 7.3 и 7.4, указывает на наличие общих закономерностей, характерных для связи понижения температуры плавления малых частиц с изменением поверхностной энергии при плавлении. Из этого естественным образом также следует возможность нахождения координат приведения для величин поверхностных энергий. Так как процесс рассматриваемого фазового превращения с макроскопической точки зрения определяется теплотой плавления  $\lambda$  и изменением поверхностной энергии частицы при плавлении  $\Delta\Omega$ , то, вероятно, таким характерным параметром для всех металлов может быть отношение этих величин, т. е.  $\Delta\Omega/\lambda$ .

Но поскольку металлы имеют различные структуры и параметры решеток, то частицы одинакового радиуса разных металлов будут соответственно содержать и различное количество атомов. Исходя из этого, для выяснения общей закономерности температуру следует измерять в единицах температуры плавления массивных образцов (т. е. использовать отношение  $T_R/T_s$ ), радиус частицы – в единицах атомного радиуса  $R_a$ , а для поверхностной энергии воспользоваться представлением о молярной поверхностной энергии  $\sigma_a$ , т. е. энергии поверхности, содержащей количество атомов, равное числу Авогадро ( $\sigma_a = \sigma \nu_a^{2/3} N_a^{1/3}$  [200]). Тогда, как показано в [86], выражение для понижения температуры плавления (7.1), преобразуется к виду

$$T_R/T_s = 1 - \frac{C}{R/R_a}, \quad (7.10)$$

где  $C = (36\pi)^{1/3} \Delta\Omega_a/\lambda$ .

Изменение молярной поверхностной энергии при плавлении  $\Delta\Omega_a = \sigma_s^a - \sigma_l^a$  определяется как  $\Delta\Omega_a = \Delta\Omega \nu_a^{2/3} N_a^{1/3}$ .

Впервые указанные координаты приведения для обобщения результатов по температурной зависимости поверхностной энергии металлов (In, Sn, Pb и Au) были использованы в работе [201], но появившиеся в последнее время новые данные по зависимости  $T_R(R)$  для указанных металлов, для Al [191] и Pt [195] (а также по плавлению частиц бинарных сплавов) позволили обобщить все имеющиеся результаты по температурной зависимости поверхностной энергии в твердой фазе.

Оказывается, что если теперь в соответствии с изложенным представить все имеющиеся данные по температурной зависимости изменения поверхностных энергий при плавлении в координатах « $\Delta\Omega_a/\lambda - T_R/T_s$ » (рис. 7.6), то можно обнаружить некоторые общие закономерности в поверхностных характеристиках малых частиц.

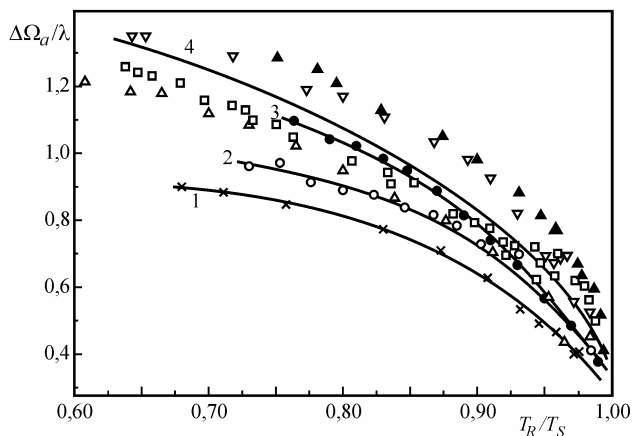


Рис. 7.6. Зависимость  $\Delta\Omega_a/\lambda$  от относительной температуры плавления для: 1 – Bi, 2 – In, 3 – Sn, 4 – усреднение для гцк-металлов ( $\blacktriangle$  – Pt,  $\nabla$  – Al,  $\square$  – Pb,  $\Delta$  – Au)

Как видно из рис. 7.6, отношение  $\Delta\Omega_a/\lambda$  оказывается близким при одинаковых относительных температурах  $T_R/T_s$  для группы металлов, имеющих г.ц.к. решетку (Pb, Al, Au и Pt). Это, по-видимому, является проявлением закона соответст-



венных состояний при плавлении малых частиц веществ с изоморфной кристаллической структурой. Представляется, что нет принципиальных причин для ограничений распространения этого вывода на металлы, для которых к настоящему времени нет данных по плавлению малых частиц. Использование этого принципа позволяет оценивать величины  $\Delta\Omega(T)$  и, соответственно,  $\sigma_s(T)$  металлов, например тугоплавких, для которых исследования размерного понижения температуры плавления связано с большими экспериментальными трудностями. Применимость такого подхода будет рассмотрена ниже в соответствии с работой [110].

Вышеприведенные расчеты поверхностной энергии  $\sigma_s(T)$  и ее температурного коэффициента  $\partial\sigma_s/\partial T$  и следующие из них выводы были проанализированы на примере металлов, для которых имеются данные по  $T_R(R)$ , а также известны величины  $\sigma_l$  и  $\partial\sigma_l/\partial T$ . Однако необходимые данные о поверхностной энергии в жидкой фазе для металлов (особенно тугоплавких) имеются не всегда. На основании обобщения экспериментальных результатов по поверхностной энергии  $\sigma_l$  для 25 металлов в работе [32] показано, что величины  $\sigma_l$  и  $\partial\sigma_l/\partial T$  можно оценить с достаточной достоверностью, если известен структурный тип металла в твердой фазе. В локально-конфигурационном приближении [49] поверхностная энергия жидкой фазы  $\sigma_l$  и ее температурный коэффициент  $\partial\sigma_l/\partial T$  пропорциональны теплоте испарения  $\lambda_f$  при соответствующей температуре (см. соотношения (7.4) и (7.5)). Причем структурный коэффициент  $\alpha_l^*$  пропорционален поверхностной плотности атомов  $n$  и зависит от координационных чисел в объеме и на поверхности [49], т. е.

$$\alpha_l^* = n(Z_0 - Z_n)/2Z_0 \quad (7.11)$$

( $Z_0, Z_n$  – объемное и поверхностное координационные числа).

Как следует из выражения (7.4), величины  $\sigma_i$  могут быть определены, если известны  $c_P^{\ell}(T)$ ,  $\lambda_f^k$ ,  $T_k$ , а также  $\alpha_i^*(T)$ . Поскольку, кроме коэффициента  $\alpha_i^*$ , в литературе для многих металлов хорошо известны остальные указанные величины, то в работе [32] с использованием соотношений (7.4) и (7.5) найден коэффициент  $\alpha_i^*$  для соответствующих металлов. На рис. 7.7 полученные величины представлены в виде графика зависимости величины  $\alpha_i^* \cdot D^2$  от  $(T - T_s)/(T_{кр.} - T_s)$  ( $D$  – атомный диаметр,  $T_{кр.}$  – критическая температура).

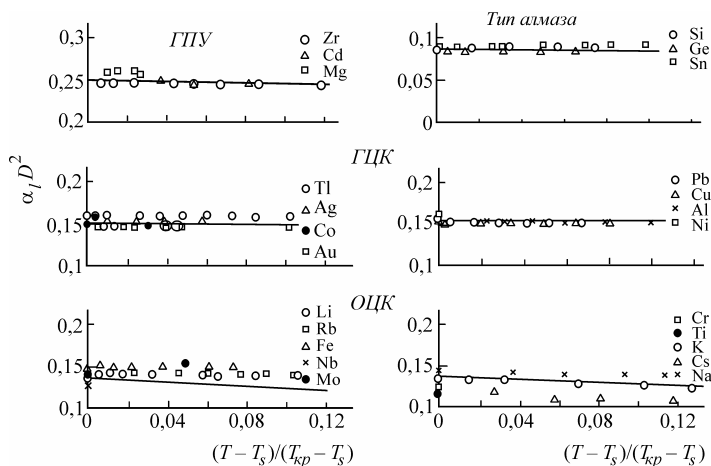


Рис. 7.7. Зависимости  $\alpha_i^* \cdot D^2$  от  $(T - T_s)/(T_{кр.} - T_s)$  для жидких металлов

Такая зависимость выбрана, чтобы исключить влияние размеров атомов и иметь возможность сравнивать величины  $\alpha_i^*$  для металлов с различной структурой и при одинаковых относительных температурах. Выбор параметра  $\alpha_i^* \cdot D^2$  становится ясен из выражения (7.11). Так как для веществ с одинаковым типом структуры отношение  $(Z_0 - Z_n)/2Z_0$  постоянно и поскольку  $n \sim 1/D^2$ , то и произведение  $\alpha_i^* \cdot D^2$  постоянно для металлов с одинаковым типом решетки. Действительно, как следует из рис. 7.7,

для веществ с одинаковым типом решетки в твердой фазе, т. е. с близкими координационными числами в жидкой фазе, величины  $\alpha_l^* \cdot D^2$  имеют приблизительно одинаковые значения.

Полученные данные разбиваются на группы по структурным типам: гпу, гцк, оцк и решетка типа алмаза. При этом параметр  $\alpha_l^* \cdot D^2$  линейно зависит от температуры, т. е.

$$\alpha_l^* \cdot D^2 = (\alpha_l^* \cdot D^2)_s - K \frac{T - T_s}{T_{кр} - T_s}. \quad (7.12)$$

Здесь  $(\alpha_l^* \cdot D^2)_s$  – значение параметра при  $T = T_s$ . Величины постоянных коэффициентов в выражении (7.12), усредненные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

**Характеристики поверхности в жидком состоянии для элементов с различным типом кристаллической решетки [32]**

Коэффици- циенты	Структура			
	гпу	гцк	оцк	тип алмаза
$(\alpha_l^* \cdot D^2)_s$	0,256±0,003	0,154±0,004	0,134±0,011	0,087±0,002
$K$	0,065±0,005	0,046±0,009	0,100±0,040	0,062±0,004

Как следует из графика (рис. 7.7), а также табл. 7.1, наибольший разброс значений коэффициентов наблюдается для оцк металлов, что, вероятно, объясняется тем, что к этой группе относятся химически активные (например, Na, Li и др.) и тугоплавкие (Ta, Mo, W и др.) металлы, измерение поверхностной энергии для которых является весьма трудной экспериментальной задачей. Согласно выполненным расчетам, в температурном интервале  $0 < \frac{T - T_s}{T_{кр} - T_s} < 0,1$  зависимостью  $\alpha_l^* \cdot D^2$  от температуры

можно пренебречь, т. е. считать  $\alpha_i^*$  постоянной величиной для данного металла.

Таким образом, зная тип решетки металла, можно найти структурный коэффициент  $\alpha_i^*$  и при известных величинах  $c_p^l(T)$ ,  $\lambda_f^k$ ,  $T_k$  вычислить  $\sigma_l$  и  $\partial\sigma_l/\partial T$ . Расчет величин  $\sigma_l$  и  $\partial\sigma_l/\partial T$ , выполненный по указанной схеме в работе [201] для некоторых тугоплавких гцк, оцк, а также редкоземельных металлов, дает значения, хорошо согласующиеся с имеющимися в литературе данными (табл. 7.2). Из приведенных результатов следует, что по измерениям температуры плавления образцов малых размеров можно определить поверхностную энергию в твердой фазе и ее температурную зависимость как при измеренной, так и при неизвестной поверхностной энергии жидкой фазы.

Таблица 7.2

**Поверхностная энергия и ее температурный коэффициент  
для некоторых тугоплавких и редкоземельных металлов  
в жидкой фазе [201]**

Металл	Структура	Расчет*		Эксперимент [79, 202], $\sigma_l(T_s)$
		$\sigma_l(T_s)$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\partial\sigma_l/\partial T$ , мДж/м <sup>2</sup> К	
Ti	оцк ( $T > 1158$ К)	$1410 \pm 100$	– 0,12	1390
Zr	оцк ( $T > 1135$ К)	$1480 \pm 110$	– 0,07	1400
Hf	оцк ( $T > 2050$ К)	$1680 \pm 130$	– 0,1	1460
V	оцк	$1730 \pm 130$	– 0,16	1750
Ta	оцк	$2280 \pm 150$	– 0,095	2400
Gd	оцк ( $T > 1533$ К)	$830 \pm 60$	– 0,075	650
Tb	оцк ( $T > 1560$ К)	$820 \pm 60$	– 0,08	650
Dy	оцк ( $T > 1657$ К)	$610 \pm 40$	– 0,08	640
Pt	гцк	$1790 \pm 50$	– 0,12	1740
Ir	гцк	$2640 \pm 70$	– 0,15	2400
Pd	гцк	$1510 \pm 40$	– 0,12	1600

\* При вычислениях использованы физические постоянные металлов из [15, 79, 202, 203].

Приведенные результаты и их обобщение показывают возможности оценок поверхностной энергии твердой и жидкой фаз и их температурных зависимостей без проведения экспериментальных исследований.

Это иллюстрируют расчеты значений поверхностной энергии в твердой фазе для ряда тугоплавких оцк-металлов (Ta, Mo, Nb, W), выполненные в работе [110] с использованием соотношения (7.10) и рассмотренной выше оценки поверхностной энергии жидкой фазы.

Полученные величины приведены в табл. 7.3, где указаны также экспериментальные данные по  $\sigma_s$ , найденные по методике многофазного равновесия [203]. Учитывая трудности определения величин  $\sigma_l$  и  $\sigma_s$  для тугоплавких металлов, согласие вычисленных результатов с литературными является вполне удовлетворительным.

Таблица 7.3

**Поверхностная энергия в твердой фазе  
для тугоплавких оцк-металлов [110]**

Металл	$\sigma_l(T_s)$ , мДж/м <sup>2</sup>	Расчетные значения		Литературные данные [203]
		$\Delta\Omega$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_s \mid_{T=1773 \text{ К}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_s \mid_{T=1773 \text{ К}}$ , мДж/м <sup>2</sup>
Mo	2050	495±80	2680±300	2050±370
Nb	1930	600±100	2530±300	2550±550
Ta	2400	620±100	3150±350	2680±500
W	2300	850±130	3320±360	3830±470

Таким образом, показано, что из данных по размерной зависимости температуры плавления малых частиц металлов с использованием феноменологической модели «тройной точки» Павлова [184] может быть оценена температурная зависимость поверхностной энергии в твердой фазе в широком температур-

ном интервале, что невозможно сделать другими известными в настоящее время экспериментальными методами. Общий анализ полученных результатов позволил установить некоторые закономерности в поверхностных характеристиках малых частиц и, в частности, установить проявление принципа соответственных состояний для поверхностной энергии малых частиц металлов с изотропной структурой.

### **Выводы**

Проведено детальное обоснование метода определения температурной зависимости поверхностной энергии микрочастиц в кристаллическом состоянии, основанного на анализе экспериментальных данных по размерной зависимости температуры плавления микрочастиц в рамках феноменологической модели тройной точки. С использованием имеющихся экспериментальных данных по размерному эффекту при плавлении малых частиц определены температурные зависимости поверхностных энергий в твердой фазе для ряда металлов In, Sn, Bi, Pb, Al, Au, Pt в температурном интервале  $(0,6-1)T_s$ . Установлена общая закономерность, состоящая в том, что температурная зависимость поверхностной энергии металлов нелинейна в области предплавильных температур, что связано с возрастанием концентрации вакансий при приближении к температуре плавления.

Выполненный анализ полученных результатов позволил установить подобие температурной зависимости поверхностной энергии кристаллической фазы для ряда металлов с г.ц.к. решеткой (Pb, Al, Au, Pt) и показать, что это является следствием выполнения закона соответственных состояний при плавлении малых частиц для изоморфных кристаллических структур.

## Заключение

Изложенные экспериментальные данные и их анализ показывают, что использование островковых вакуумных конденсатов для исследования размерных эффектов в поверхностных явлениях и, в частности, смачивания позволило получить ряд оригинальных, общего характера результатов, имеющих принципиальное значение для физики и химии поверхности.

В первую очередь это относится к обнаружению, детальному исследованию и теоретическому описанию размерного эффекта при смачивании малыми жидкими частицами поверхности твердых тел. На этой основе с использованием оригинальных экспериментальных результатов для ряда контактных систем типа металл – углерод впервые получены данные о размерной зависимости межфазной энергии границы раздела малая капля – твердая подложка.

Исследования кинетики испарения малых частиц в вакууме позволило определить поверхностную энергию и ее размерную зависимость для жидкого состояния и, что является особенно перспективным, для кристаллической фазы. Полученные результаты согласуются с данными по размерному эффекту при смачивании и с существующими теоретическими представлениями. Однако эти результаты на сегодняшний день весьма ограничены и требуется дальнейшее накопление экспериментальных данных.

Важными представляются также данные по исследованию смачивания свободных пленок и развитые теоретические пред-

ставления, позволившие определить поверхностную энергию свободных тонких пленок углерода.

Исследования в системах «островковый конденсат – тонкая пленка на массивной подложке» убедительно показывают, что в таких системах, наряду с размерными эффектами, существенную роль играет также характер физико-химического взаимодействия компонентов. Такие исследования также открывают возможности целенаправленного управления смачиванием, что имеет непосредственное практическое значение.

Экспериментальные методы исследования смачивания, разработанные для измерения краевых углов в островковых вакуумных конденсатах, несомненно найдут применение и при изучении других объектов.

В то же время, обнаруженный эффект инверсии смачивания в островковых конденсатах, заключающийся в переходе от несмачивания к смачиванию при понижении температуры в области переохлажденного состояния, к настоящему времени не имеет однозначного объяснения и, по-видимому, нуждается в дальнейших исследованиях.

На основании обсуждения многочисленных данных о понижении температуры плавления малых частиц в предположении, что температура плавления соответствует температуре, при которой кристаллические и жидкие частицы одинаковой массы находятся в равновесии с собственным паром, предложен и обоснован способ определения поверхностной энергии в твердой фазе и ее температурной зависимости как при известной, так и при неизвестной температурной зависимости поверхностной энергии в жидкой фазе. Вычисленные на этой основе температурные зависимости поверхностной энергии ряда металлов ведут себя подобным образом, при этом общим для всех исследованных веществ является значительное уменьшение поверхностной



энергии при приближении к температуре плавления. Такое поведение связывается с возрастанием концентрации вакансий.

Анализ полученных данных позволил установить подобие температурной зависимости поверхностной энергии кристаллической фазы для ряда металлов с гцк решеткой (Pb, Al, Au, Pt) и показать, что это является следствием выполнения закона соответственных состояний при плавлении малых частиц для изоморфных кристаллических структур. Это может служить основой для определения поверхностной энергии металлов в твердой фазе как при наличии данных о понижении температуры плавления, так и при их отсутствии.

## Литература

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
2. Морохов И. Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 223 с.
3. Морохов И. Д. Ультрадисперсные металлические среды / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик. – М. : Атомиздат, 1977. – 263 с.
4. Трусов Л. И. Островковые металлические пленки / Л. И. Трусов, В. А. Холмянский. – М. : Металлургия, 1973. – 220 с.
5. Петров В. И. Физика малых частиц / В. И. Петров. – М. : Наука, 1982. – 360 с.
6. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц / С. А. Непийко. – К. : Наукова думка, 1985. – 248 с.
7. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок / Ю. Ф. Комник. – М. : Атомиздат, 1979. – 264 с.
8. Нагаев Э. Л. Малые металлические частицы / Э. Л. Нагаев // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 35, № 9. – С. 49–124.
9. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках: монография / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крыштал, В. И. Ларин, В. Н. Сухов, С. И. Богатыренко. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – 276 с.
10. Найдич Ю. В. Нанопленки металлов в процессах соединения (пайки) керамических материалов / Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров // Доповіді Національної академії наук України. – 2007. – № 5. – С. 97–104.
11. Габ И. И. Исследование морфологии нанопленок благородных металлов, нанесенных на оксидные и углеродные материалы /

- И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, В. В. Пасичный, В. М. Емцов, С. В. Дукаров, А. П. Крыштал, О. С. Литвин // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2007. – № 40. – С. 46–54.
12. Гегузин Я. Е. Поверхностная энергия твердых тел / Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко // Успехи физ. наук. – 1962. – Т. 76. – С. 283–302.
13. Adamson A. W. Physical Chemistry of Surfaces / A. W. Adamson. – New-York: A Wiley-Intersci. Publ., 1977. – 567 p.
14. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Ленинград: Химия, 1967. – 388 с.
15. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В. К. Семенченко. – М.: Гл. изд. технико-теоретич. литературы, 1957. – 492 с.
16. Смирнов В. М. Кластеры с плотной упаковкой / В. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162(1). – С. 119–137.
17. Смирнов В. М. Плавление кластеров с парным взаимодействием атомов / В. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1994. – Т. 164(11). – С. 1165–1184.
18. Larin V. I. Capillary characteristics of thin films and small particles / V. I. Larin // Functional materials. – 1998. – V. 5, № 2. – P. 145–164.
19. Гладких Н. Т. Температурная зависимость смачивания в островковых конденсатах / Н. Т. Гладких, С. П. Чирик, В. И. Ларин, Л. К. Григорьева, С. В. Дукаров, И. В. Северченко, Е. В. Васильченко // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1988. – № 21. – С. 16–18.
20. Tolman R. C. The effect of droplet size in surface tension / R. C. Tolman // J. Chem. Phys. – 1950. – V. 18, № 13. – P. 333–337.
21. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: Изд. иностранной литературы, 1963. – С. 48–55.
22. Xiong Shiyun. Modeling size effects on the surface free energy of metallic nanoparticles and nanocavities / S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 10648–10651.
23. Nanda K. K. Evaporation of free PbS nanoparticles: evidence of the Kelvin effect / K. K. Nanda, F. E. Kruis, H. Fissan // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – P. 256103-1-4.

24. Nanda K. K. Higher surface energy of free nanoparticles / K. K. Nanda, A. Maisels, F. E. Kruis et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 106102.
25. Nanda K. K. Nanda et al. reply / K. K. Nanda, A. Maisels, F. E. Kruis et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 179602.
26. Белослудов В. Р. Вклад сил Ван-дер-Ваальса в термодинамику сферической частицы / В. Р. Белослудов, В. М. Набутовский // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 1976. – Т. 68, № 5. – С. 2177–2184.
27. Sambles J. R. An electron microscope study of evaporation small particles / J. R. Sambles, L. M. Skinner, N. D. Lisgarten // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1970. – V. 318, №3. – P. 507–522.
28. Sambles J. R. An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles / J. R. Sambles // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1971. – V. 324. – P. 339–350.
29. Castro T. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifengerger // *Physical Rev. B.* – 1990. – V. 42, № 13. – P. 8548–8556.
30. Гладких М. Т. Про температурну залежність поверхневої енергії твердих тіл / М. Т. Гладких, В. Г. Хоткевич // *ДАН УРСР.* – 1971. – Т. 4. – С. 334–338.
31. Гладких Н. Т. Определение поверхностной энергии твердых тел по температуре плавления дисперсных частиц / Н. Т. Гладких, В. И. Хоткевич // *Укр. физ. журнал.* – 1971. – Т. 16, вып. 4. – С. 1429–1432.
32. Гладких Н. Т. Определение поверхностной энергии твердых тел по температуре плавления дисперсных частиц и тонких пленок / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, В. И. Хоткевич // *Физика металлов и металловедение.* – 1971. – Т. 31, вып. 6. – С. 786–789.
33. Гладких Н. Т. Механизм конденсации металлов в вакууме и определение межфазной поверхностной энергии на границе твердая фаза – расплав / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, В. М. Северин, В. И. Хоткевич // *Кинетика и механизм кристаллизации* / Минск : Наука и техника, 1973. – С. 126–130.
34. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика / Дж. Гиббс. – М. : Наука, 1982. – 584 с.

35. Rasmussen D. H. Energetics of homogeneous nucleation – approach the physical spinodale / D. H. Rasmussen // J. Crystal Growth. – 1985. – V. 56, № 1. – P. 44–45.
36. Vogelsberger W. Zur Krümmung sabhangigkeit der Oberflach enspannung kleiner Tropfchen / W. Vogelsberger, G. Marx // Z. Phys. Chem. Leipzig. – 1976. – V. 257, № 3. – P. 580–586.
37. Mahnke R. A new general formula for the curvature dependence of surface tension of droplets / R. Mahnke, J. Schmelzer // Z. Phys. Chem. Leipzig. – 1985. – V. 266, № 5. – P. 1028–1031.
38. Schmelzer J. Curvature-dependent surface tension and nucleation theory / J. Schmelzer, I. Gutzow, J. Schmelzer // Journal of Colloid and Interface Science. – 1996. – V. 178. – P. 657–665.
39. Vogelsberger W. Some general consideration on a curvature dependent surface tension in the capillarity of liquids / W. Vogelsberger, J. Sonnefeld, G. Rudakoff // Z. Phys. Chem. Leipzig. – 1985. – V. 226, № 2. – P. 225–238.
40. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей / И. З. Фишер. – М. : Гл. ред. физ.-мат. лит., 1961. – 280 с.
41. Kirhwood J. G. The statistical mecanical theory of surface tension / J. G. Kirhwood, F. F. Buff // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17, № 2. – P. 338–343.
42. Tolman R. C. Superficial density of matter at a liquid-vapor bondary / R. C. Tolman // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17, № 2-3. – P. 118–127.
43. Natanson G. Melting and surface tension of microclusters / G. Natanson, F. Amar, R. S. Berry // J. Chem. Phys. – 1983. – V. 78, № 1. – P. 399–408.
44. Задумкин С. Н. Поверхностная энергия тонких металлических пленок / С. Н. Задумкин, Х. Б. Хоконов // Физика металлов и металловедение. – 1962. – Т. 13. – С. 658–663.
45. Хоконов Х. Б. К электронной теории размерного эффекта поверхностной энергии и работы выхода электронов из металла / Х. Б. Хоконов, Р. И. Дигилов, Ю. А. Орквасов и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 11. – С. 37–44.
46. Погосов В. В. Энергетические характеристики жидких металлических капель / В. В. Погосов, С. А. Тригер, А. Г. Храпак // Физика металлов и металловедение. – 1987. – Т. 65(3). – С. 865–863.
47. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Ленинград : Наука, 1975. – 452 с.

48. Задумкин С. Н. Поверхностная энергия тонких металлических пленок / С. Н. Задумкин // Физика металлов и металловедение. – 1968. – Т. 26. – С. 1122–1128.
49. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике / Б. Я. Пинес. – Х. : изд. ХГУ, 1967. – 314 с.
50. Шебзухова Т. И. К электронной теории поверхностной энергии металлов / Т. И. Шебзухова, С. Н. Задумкин, Х. Б. Хоконов // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 33. – С. 1112–1118.
51. Гладких Н. Т. Размерная и температурная зависимости поверхностного натяжения ультрадисперсных металлических частиц / Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева, С. В. Дукаров и др. // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 5. – С. 13–22.
52. Лифшиц И. М. Электронная теория металлов / И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, М. И. Каганов. – М. : Наука. – 1971. – 584 с.
53. Balian R. Distribution of eigenfrequencies for the wave equation in a finite domain: I. Three-dimensional problem with smooth boundary surface / R. Balian, C. Bloch // Ann. Phys. – 1970. – V. – 60. – № 2. – P. 401–447.
54. Нагаев Э. Л. Некоторые замечания к электронной теории поверхностной энергии малых частиц / Э. Л. Нагаев // ФТТ. – 1983. – Т. 25, № 5. – С. 1439–1447.
55. Комник Ю. Ф. Исследование изменений кристаллической решетки в металлических частицах малого размера / Ю. Ф. Комник, В. В. Пилипенко, Л. А. Яцук // Препр. Физ. техн. ин-т низких температур АН УССР. – Х. – 1977. – Деп. в ВИНТИ 20.01.1977 г., № 245–77.
56. Де Жен П. Ж. Смачивание: статика и механика / П. Ж. Де Жен // Успехи физ. наук. – 1987. – Т. 151, № 4. – С. 619–681.
57. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю. В. Найдич. – К. : Наук. думка, 1972. – 196 с.
58. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1974. – 416 с.
59. Piuз F. Vitesse d'évaporation et energie superficielle de tres petits cristaux d'Argent / F. Piuз // Helv. Phys. Acta. – 1964. – V. 37, № 7–8. – P. 620–622.
60. Морохов И. Д. Определение зависимости поверхностного натяжения металлических частиц от их размеров / И. Д. Морохов, С. П. Чи-

- жик, Н. Т. Гладких и др. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1979. – № 6. – С. 159–161.
61. Гладких Н. Т. In situ исследование испарения малых частиц / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, С. В. Степанова // Тез. докл. XII Всес. конф. по электронной микроскопии. – М. : Наука – 1982. – С. 288.
62. Larin V. I. Determination of surface energy of small particles from their evaporation / V. I. Larin // Functional Materials. – 1998. – V. 5, № 1. – P. 104–109.
63. Wronski C. R. M. The size dependence of the melting point of small particles of tin / C. R. M. Wronski // Brit. J. Appl. Phys. – 1967. – V. 18. – P. 1731–1737.
64. Гладких Н. Т. Определение поверхностной энергии малых частиц и ее размерной зависимости / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, С. В. Степанова, С. В. Чмель // Адгезия расплавов и пайка материалов. – К. : Наукова думка, 1983. – № 13. – С. 37–40.
65. Гладких Н. Т. Размерная зависимость коэффициента поверхностного натяжения малых металлических частиц / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, С. П. Чижики и др. // Тез. докл. 2-й Всес. конф. Физикохимия ультрадисперсных систем. – Рига : изд. АН Латв. ССР. – 1989. – С. 18–19.
66. Гладких М. Т. Про розмірну залежність поверхневої енергії наночастинок / М. Т. Гладких, В. І. Ларін, О. П. Кришталь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 395–400.
67. Технология тонких пленок : справочник / под ред. Л. Майсела. – М. : Советское радио, 1977. – Т. 1. – 662 с.
68. Чижики С. П. Размерный эффект при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек / С. П. Чижики, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева, В. И. Ларин, С. В. Дукаров, И. В. Кудрик, В. Д. Фролов // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – № 4. – С. 73–79.
69. Чижики С. П. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах / С. П. Чижики, Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, Л. К. Григорьева, С. В. Дукаров // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 12. – С. 111–121.
70. Larin V. I. Dimensional effect at wetting in Au–C system / V. I. Larin, A. Borodin // Functional Materials. – 2001. – V. 8, № 2. – P. 309–313.

71. Buffat Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J. P. Borel // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V. 13, № 6. – P. 2287–2298.
72. Peppiat S. J. The melting of small particles. I. Lead / S. J. Peppiat // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1975. – V. 345. – P. 387–399.
73. Peppiat S. J. The melting of small particles. II. Bismuth / S. J. Peppiat // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1975. – V. 345. – P. 401–412.
74. Berman R. P. The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Indium / R. P. Berman, A. E. Curzon // *Canad. J. Appl. Phys.* – 1974. – V. 52. – P. 923–929.
75. Allen G. L. Small particle melting of pure metals / G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, W. A. Jesser // *Thin Solid Films.* – 1986. – V. 144, № 2. – P. 297–308.
76. Skripov V. P. Size Effect on Melting of Small Particles / V. P. Skripov, V. P. Koverda, V. N. Skokov // *Phys. Status solidi (a).* – 1981. – V. 66. – P. 109–118.
77. Гладких Н. Т. Методы определения смачивания в высокодисперсных системах / Н. Т. Гладких, С. П. Чирик, В. И. Ларин, Л. К. Григорьева, С. В. Дукаров // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1985. – № 11. – С. 124–131.
78. Жданов Гл. С. Исследование кинетики роста тонких слоев непосредственно в электронном микроскопе / Гл. С. Жданов // *Изв. АН СССР. Сер. физическая.* – 1972. – Т. 41. – С. 1004–1009.
79. Физические величины : справочник / под ред. И. К. Кикоина. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – С. 255.
80. Смитлз К. Дж. Металлы : Справочник / К. Дж. Смитлз; пер. с англ. – М. : Металлургия, 1980. – 445 с.
81. Glicsman M. E. Establishment of error limits on the solid–liquid interfacial free energies / M. E. Glicsman, C. L. Vold // *Scripta Met.* – 1971. – № 5. – P. 493–501.
82. Heyrout J. C. New method of measuring the solid–liquid interfacial free energies of metals / J. C. Heyrout, J. J. Metois // *J. Crystal Growth.* – 1980. – V. 50, № 2. – P. 571–575.
83. Singh Alok. Melting Behaviour of Bismuth Nanoparticles Embedded in Al–Cu–Fe Quasicrystalline Matrices / Alok Singh, P. Tsai // *Scripta Material.* – 2001. – V. 44. – P. 2005–2008.



84. Alexander B. H. The deformation of gold wire at high temperature / B. H. Alexander, M. H. Dawson, H. P. Kling // *J. Appl. Phys.* – 1951. – V. 22, № 4. – P. 439–442.
85. Hondros E. D. The solid–liquid interfacial free energies of metals. / E. D. Hondros, D. Gladman // *Surf. Sci.* – 1968. – V. 9. – P. 471–478.
86. Хоконов Х. Б. Исследование поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлов и сплавов в твердом и жидком состояниях: дис. докт. хим. наук / Х. Б. Хоконов. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1975. – 276 с.
87. Барна А. Жидкоподобное поведение тонких конденсированных слоев индия при росте / А. Барна, П. Барна, Е. Пежа // В кн. Рост кристаллов. – М. : Наука, 1972. – Т. 8. – С. 124–130.
88. Коверда В. П. Плавление маленьких частиц олова / В. П. Коверда, В. Н. Скоков, В. П. Скрипов // *Кристаллография.* – 1980. – Т. 25, № 5. – С. 1024–1029.
89. Sonnefeld J. The Influence of the Choice of a Suitable Dividing Surface on the Results of Surface Charge Density Calculations / J. Sonnefeld, W. Vogelsberger, G. Rudakoff // *Z. Physik Chemie.* – 1992. – V. 176. – P. 199–209.
90. Gladkikh N. T. On the size dependence of the vacancy formation energy / N. T. Gladkikh, O. P. Kryshal // *Functional materials.* – 1999. – V. 6, № 3. – P. 823–827.
91. Гладких Н. Т. Изменение параметра решетки в островковых вакуумных конденсатах / Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь // *ВАНТ. Сер. ВЧМС.* – 1998. – Т. 2 (3). – С. 57–66.
92. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 568 с.
93. Джейкок М. Химия поверхностей раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит ; пер. с англ. – М. : Мир. – 1984. – 269 с.
94. Щербаков Л. М. Исследование краевых углов субмикроскопических капель / Л. М. Щербаков, А. Р. Новоселов, В. П. Честюнин // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* – 1978. – № 3. – С. 13–16.
95. Шалдерван А. И. Исследование профиля тонких конденсированных пленок некоторых веществ / А. И. Шалдерван, Н. Г. Находкин // *ФТТ.* – 1970. – Т. 12, № 7. – С. 2188–2190.
96. Палатник Л. С. Определение смачиваемости подложек островковыми вакуумными конденсатами / Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких,

- М. Н. Набока, Н. К. Мишнева // Заводская лаборатория. – 1973. – Т. 39, № 9. – С. 1098–1100.
97. Гладких Н. Т. Размерный эффект при смачивании / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, О. В. Усатенко // Физика и химия обработки материалов. – 1979. – № 2. – С. 96–103.
98. Гладких Н. Т. Определение смачиваемости островковыми пленками различных подложек / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, С. В. Степанова, Л. И. Мильто // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1985. – № 15. – С. 32–36.
99. Гладких Н. Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, В. И. Ларин, В. Н. Сухов // Физико-химические, структурные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела / под ред. Н. Г. Находкина. – К. : УМК ВО, 1992. – С. 184–200.
100. Анкилов А. Н. Измерение размеров капель жидких туманов методом сферического зеркала / А. Н. Анкилов, А. И. Бородулин // Коллоидный журнал. – 1978. – Т. 40, № 2. – С. 195–200.
101. Гладких Н. Т. Образование жидкой фазы в конденсированных пленках и максимальное переохлаждение при затвердевании металлов / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин // Адгезия металлов и сплавов. – К. : Наукова думка, 1977. – С. 78–82.
102. Палатник Л. С. Смачивание сурьмой монокристаллов NaCl / Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких, М. Н. Набока и др. // Заводская лаборатория. – 1973. – Т. 39. – С. 1098–1101.
103. Гладких Н. Т. Применение электронной микроскопии для исследования смачивания в высокодисперсных системах / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, С. В. Дукаров и др. // Тез. докл. XII Всес. конф. по электронной микроскопии. – М. : Наука – 1982. – С. 188–189.
104. Гладких Н. Т. Размерный эффект при смачивании островковыми пленками подложек / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, О. В. Усатенко // Структура и физические свойства тонких пленок. – Ужгород : Патент, 1977. – С. 15–16.
105. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии / Р. Хейденрайх. – М. : Мир, 1966. – 471 с.

106. Найдич Ю. В. Смачиваемость в системе металлический расплав – тонкая металлическая пленка – неметаллическая подложка / Ю. В. Найдич, Б. Д. Костюк, Г. А. Колесниченко, С. С. Шайкевич // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. – К. : Наукова думка, 1975. – С. 15–27.
107. Костюк Б. Д. Смачиваемость жидкими металлами металлизированных поверхностей неметаллических материалов / Б. Д. Костюк, Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко // Адгезия расплавов. – К. : Наукова думка, 1974. – С. 47–51.
108. Костюк Б. Д. Смачивание расплавом олова пленок углерода и окиси алюминия, нанесенных на металлические поверхности / Б. Д. Костюк, А. Г. Колесниченко, С. С. Шайкевич // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1980. – № 6. – С. 37–39.
109. Gladkikh N. T. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates / N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov // Z. fur Metallkunde. – 1996. – V. 87, № 3. – P. 233–239.
110. Гладких Н. Т. Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых пленках / Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин, Л. К. Григорьева, В. Н. Сухов // Изв. АН СССР. Металлы. – 1982. – № 5. – С. 196–212.
111. Гладких Н. Т. Переохлаждение при кристаллизации Fe, Co и Ni на  $Al_2O_3$  подложках / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, В. Н. Сухов // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1983. – № 12. – С. 28–32.
112. Ларин В. И. Переохлаждение при кристаллизации малых частиц железа, кобальта и никеля / В. И. Ларин, В. Н. Сухов // Вестник ХГУ. – 1984. – Т. 260. – С. 89–93.
113. Чижик С. П. Размерные явления при фазовом переходе жидкость – кристалл / С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева и др. // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 88. – С. 1706–1717. Size effects at a crystal – liquid phase transition // Sov. Phys. JETP. – 1985. – V. 61, № 5. – P. 1015 – 1021.
114. Чижик С. П. Особенности фазового превращения жидкость – кристалл в малых частицах / С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева, Р. Н. Ку克林 // ФТТ. – 1985 – Т. 27, № 6. – С. 1830–1840.

115. Gladkich N. T. Influence of size on the supercooling in the crystallization of bismuth island films / N. T. Gladkich, V. I. Larin, S. A. Majboroda // Cryst. Res. Technol. – 1994. – V. 29. – P. 51–59.
116. Gladkikh N. T. Size Effect upon Solidification of Small Bismuth Particles / N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, O. P. Kryshal, V. I. Larin // The Phys. of Metals and Metallurg. – 1998. – V. 85, № 5. – P. 536–541.
117. Гладких Н. Т. Переохлаждение при кристаллизации двухкомпонентных сплавов в островковых вакуумных конденсатах / Н. Т. Гладких, С. П. Чижи́к, В. И. Ларин, Л. К. Григорьева, В. Н. Сухов // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 282, № 6. – С. 1367–1370.
118. Гладких Н. Т. Переохлаждение при кристаллизации в конденсированных пленках двухкомпонентных сплавов / Н. Т. Гладких, С. П. Чижи́к, В. И. Ларин, Л. К. Григорьева, В. Н. Сухов // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 297, № 1. – С. 84–88.
119. Гладких Н. Т. Переохлаждение при кристаллизации двойных сплавов в конденсированных пленках / Н. Т. Гладких, С. П. Чижи́к, В. И. Ларин, Л. К. Григорьева, В. Н. Сухов, Н. А. Макаровский // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 5. – С. 44–51.
120. Гладких Н. Т. Диаграммы состояния и переохлаждение при кристаллизации бинарных сплавов в конденсированных пленках (II. Переохлаждение при кристаллизации) / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, В. Н. Сухов // Расплавы. – 1993. – № 5. – С. 8–16.
121. Bormashenko E. Yu. Wetting of Real Surfaces / Edward Yu Bormashenko. – Berlin: De Gruyter, 2013. – 188 p.
122. Гладких Н. Т. Поверхностная энергия и смачивание в островковых пленках / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, С. В. Дукаров // Дисперсные системы и поверхностные явления. – Х. : ХГУ, 1989. – С. 52–79.
123. Щербаков Л. М. К вопросу о краевом угле малых капель / Л. М. Щербаков, П. П. Рязанцев // ЖФХ. – 1960. – Т. 34, № 9. – С. 2120–2122.
124. Дерягин Б. В. О влиянии поверхностных сил на фазовые равновесия полимолекулярных слоев и краевой угол смачивания / Б. В. Дерягин, Л. М. Щербаков // Коллоидный журнал. – 1961. – Т. 23, № 1. – С. 40–52.
125. Петрянов И. О краевых углах малых капель / И. Петрянов, Н. Розенблюм // ДАН СССР. – 1948. – Т. 61, № 4. – С. 661–664.

126. Новоселов А. Р. К вопросу о краевом угле субмикроскопических капель / А. Р. Новоселов // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – Калинин, 1977. – С. 60–63.
127. Гладких Н. Т. Исследование испарения малых частиц / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин и др. // Тез. докл. XII Всес. конф. по электронной микроскопии. – М.: Наука – 1982. – С. 188.
128. Ларин В. И. Размерные эффекты смачивания в островковых пленках / В. И. Ларин, Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, Л. К. Григорьева, С. В. Дукаров // Свойства малых частиц и островковых металлических пленок. – К.: Наук. думка, 1985. – С. 166–168.
129. Ларин В. И. Влияние остаточных газов на размерный эффект при смачивании в островковых вакуумных конденсатах / В. И. Ларин, С. В. Дукаров // Рукопись предст. Харьк. ун-том. – Х.: 1984. – 9 с. Деп. в Укр. НИИНТИ 29. 12. 84 г., № 2210 Ук–84 Деп.
130. Дукаров С. В. Смачивание островковыми конденсатами тонких пленок / С. В. Дукаров, С. В. Степанова // Вестник ХГУ. – 1984. – № 260. – С. 84–89.
131. Пилянкевич А. И. О краевом угле малых частиц Ag и Au / А. И. Пилянкевич // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1980. – № 5. – С. 19–22.
132. Eustathopoulos N. Interfacial tension and adsorption of metallic systems / N. Eustathopoulos, J. Jound // Current Topics in Material Science. – 1980. – V. 4. – P. 281–360.
133. Gladkikh N. T. Phase diagrams of binary alloys in condensed films / N. T. Gladkikh, S. P. Chizhik, V. I. Larin, L. K. Grigor'eva, V. N. Sukhov // Soviet Physics Doklady. – 1988. – V. 33, № 5. – P. 362–364.
134. Shirinyan A. S. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? / A. S. Shirinyan, A. M. Gusak, M. Wautelet // Acta Materialia. – 2005. – V. 53. – P. 5025–5032.
135. Sutter E. A. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires / E. A. Sutter, P. W. Sutter // ACS Nano. – 2010. – V. 4, № 8. – P. 4943–4947.
136. Lee J. G. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles / J. G. Lee, H. Mori // Solid State Phenomena. – 2007. – V. 127 – P. 135–140.

137. Ouyang G. Solid solubility limit in alloying nanoparticles / G. Ouyang, X. Tan, C. X. Wang, G. W. Yang // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17, № 16. – P. 4257–4262.
138. Sutter E. A. Giant carbon solubility in Au nanoparticles / E. A. Sutter, P. W. Sutter // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46, № 22. – P. 7090–7097.
139. Розенбаум В. М. Смачивание малыми каплями свободной упругодеформируемой пленки / В. М. Розенбаум, С. В. Дукаров, Н. Т. Гладких // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1989. – № 1. – С. 104–112.
140. Русанов А. И. К теории смачивания упругодеформируемых тел / А. И. Русанов // *Коллоидный журнал*. – 1975. – Т. 37, № 4. – С. 678–701.
141. Бородин А. А. Размерный эффект при смачивании упругодеформируемой подложки / А. А. Бородин, Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров // *Вестник ХГУ, серия «Физика»*. – 1998. – № 417, вып. 1. – С. 110–113.
142. Borodin A. A. Wetting angle hysteresis in condensed microdrops / A. A. Borodin, S. V. Dukarov // *Functional Materials*. – 2002. – V. 9, № 3. – P. 498–501.
143. Морохин В. А. Связь поверхностного натяжения твердого тела с гистерезисом смачивания / В. А. Морохин, Б. А. Пастухов, В. В. Хлынов и др. // *Поверхность*. – 1983. – № 11. – С. 151–154.
144. Найдич Ю. В. Контактные углы смачивания в условиях натекания и оттекания для систем твердое тело – металлический расплав / Ю. В. Найдич, Р. П. Войтович, Г. А. Колесниченко, Б. Д. Костюк // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 1987. – № 19. – С. 23–27.
145. Гегузин Я. Е. Диффузионные процессы на поверхности кристалла / Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 109–123.
146. Степанова С. В. Смачивание островковыми конденсатами олова алюминиевых пленок / С. В. Степанова, Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров и др. // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 1984. – № 12. – С. 23–26.
147. Гладких Н. Т. Смачивание свинцом пленок никеля различной толщины на кремниевой подложке / Н. Т. Гладких, С. П. Чирик, С. В. Дукаров и др. // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 1985. – № 14. – С. 27–28.

148. Gladkikh N. T. Lead wetting of thin nickel films deposited onto GaAs / N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov // *Functional materials*. – 1996. – V. 3, № 1. – P. 97–99.
149. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Metallurgizdat, 1962. – Т. 1–2. – 1488 с.
150. Гладких Н. Т. Электронографическое исследование взаимодействия тонких пленок Ni и GaAs / Н. Т. Гладких, И. П. Гребенник, С. В. Дукаров и др. // *Металлофизика*. – 1992. – Т. 14, № 2. – С. 66–70.
151. Гладких Н. Т. Электронографическое исследование влияния температуры на фазообразование в тонких двухслойных пленках Ni/GaAs / Н. Т. Гладких, И. П. Гребенник, С. В. Дукаров // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 1997. – Т. 19, № 6. – С. 66–73.
152. Dukarov S. V.  $\gamma$ -Phase structure in Ni-Ga-As thin film system / S. V. Dukarov // *Functional materials*. – 1997. – V. 4, № 3. – С. 355–358.
153. Gladkikh N. T. Effect of condensation conditions on phase formation in thin two-layer Ni/GaAs films / N. T. Gladkikh, I. P. Grebennik, S. V. Dukarov // *Functional materials*. – 1998. – V. 5, № 1. – P. 44–47.
154. Гладких Н. Т. Исследование взаимодействия тонких двухслойных пленок никель – арсенид галлия / Н. Т. Гладких, И. П. Гребенник, С. В. Дукаров // *ВАНТ*. – 1998. – № 2 (3), 3 (4). – С. 75–81.
155. Дукаров С. В. Фазообразование в тонкопленочной системе Ni/GaAs / С. В. Дукаров, И. П. Гребенник // *ВАНТ*. – 1999. – № 2(10). – С. 97–103.
156. Дукаров С. В. Смачивание островковыми вакуумными конденсатами металлизированных поверхностей / С. В. Дукаров // *ВАНТ*. – 1998. – № 2 (3), 3 (4). – С. 72–74.
157. Ларин В. И. Размерный эффект при смачивании оловом, индием и свинцом свободных углеродных пленок / В. И. Ларин, С. В. Дукаров, И. В. Северченко // *Рукопись предст. Харьк. ун-том*. – Х. : 1984. – 14 с. – Деп. в Укр. НИИНТИ 27. 12. 84 г. № 2211 Ук–84 Деп.
158. Ларин В. И. Смачивание островковыми конденсатами олова свободных углеродных пленок / В. И. Ларин, С. В. Дукаров, И. В. Сорокина // *Вестник ХГУ*. – 1985. – № 275. – С. 15–18.
159. Гладких Н. Т. Размерный эффект при смачивании островковыми конденсатами металлов свободных углеродных пленок / Н. Т. Глад-

- ких, В. И. Ларин, С. В. Дукаров // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1987. – № 19. – С. 36–42.
160. Русанов А. И. К теории смачивания упругодеформируемых тел / А. И. Русанов // Коллоидный журнал. – 1977. – Т. 39, № 4. – С. 704–710.
161. Ландау Л. Д. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1965. – 256 с.
162. Crowell A. D. Potential energy function for graphite / A. D. Crowell // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 29, № 2. – P. 446–447.
163. Girifalco L. A. Energy of cohesion, compressibility and the potential energy function of the graphite system / L. A. Girifalco, R. A. Loud // J. Chem. Phys. – 1956. – V. 25, № 4. – P. 693–687.
164. Morcos J. On contact angle and dispersion energy of the cleavage graphite/water system / J. Morcos // J. Colloid and Interface Sci. – 1970. – V. 34, № 3. – P. 469–471.
165. Good R. J. A theory for estimation of interfacial energies. 2. Application to surface thermodynamics of teflon and graphite / R. J. Good, L. A. Girifalco, G. A. Kraus // J. Phys. Chem. – 1958. – № 11. – P. 1418–1421.
166. Химические и физические свойства углерода // под ред. Уокера. – М. : Мир, 1969. – 368 с.
167. Льянной В. Н. К определению поверхностной энергии графита / В. Н. Льянной // Изв. АН СССР. Металлы. – 1976. – № 5. – С. 59–63.
168. Огарев В. А. Смачиваемость поверхностей графита и застеклованного углерода / В. А. Огарев // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 40, № 1. – С. 153–156.
169. Morcos J. Surface tension of stress annealed pyrolytic graphite / J. Morcos // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 57, № 4. – P. 1801–1802.
170. Ниженко В. И. Поверхностные свойства железо-углеродистых расплавов на границах раздела расплав – пар и расплав – графит / В. И. Ниженко, Л. И. Флока // Поверхностные явления в расплавах. – К. : Наукова думка, 1968. – С. 130–139.
171. Ниженко В. И. Экспериментальная оценка свободной поверхностной энергии твердых тел / В. И. Ниженко // Поверхностные явления в расплавах. – К. : Наукова думка, 1968. – С. 118–126.



172. Сидоренко Р. А. О поверхностной энергии кристаллов графита в чугунах / Р. А. Сидоренко // Поверхностные явления в расплавах. – К. : Наукова думка, 1968. – С. 423–426.
173. Елютин В. П. Влияние поверхностно-активных сред на поверхностную энергию пирографита / В. П. Елютин, В. И. Костиков, А. В. Харитонов // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. – К. : Наукова думка, 1971. – С. 263–265.
174. Mezey L. Z. The surface free energies of solid chemical elements: Calculation from internal free enthalpies of atomization / L. Z. Mezey, J. Gibber // Jap. J. Appl. Phys. – 1982. – V. 21, № 11. – P. 1569–1571.
175. Крокстон К. Физика жидкого состояния / К. Крокстон. – М. : Мир, 1978. – 400 с.
176. Задумкин С. Н. Исследование поверхностного натяжения и плотности переохлажденных олова, индия, висмута, свинца и галлия / С. Н. Задумкин, Х. И. Ибрагимов, Л. Т. Озниева // Известия Вузов. Цветная металлургия. – 1979. – № 1. – С. 82–85.
177. Дукаров С. В. Температурная зависимость смачивания в островковых пленках / С. В. Дукаров, И. В. Северченко // Свойства малых частиц и островковых металлических пленок. – К. : Наукова думка, 1985. – С. 168–169.
178. Ларин В. И. Смачивание в переохлажденных островковых конденсатах / В. И. Ларин, С. В. Дукаров, И. В. Северченко, С. В. Цапко // Вестник ХГУ. – 1986. – № 289. – С. 41–45.
179. Дукаров С. В. Температурная зависимость смачивания в островковых пленках висмута, индия и меди / С. В. Дукаров // Вестник ХГУ, серия «Физика». – 1998. – № 417, вып. 1. – С. 106–109.
180. Dukarov S. V. Size and temperature effects on wetting in supercooled vacuum condensates / S. V. Dukarov // Thin Solid Films. – 1998. – V. 323 (1–2). – P. 136–140.
181. Дукаров С. В. Размерный эффект при смачивании в переохлажденных островковых пленках олова / С. В. Дукаров // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2010. – № 43. – С. 3–11.
182. Дукаров С. В. Температурная зависимость смачивания в переохлажденных конденсатах олова на углеродной подложке / С. В. Дука-

- ров, Н. Т. Гладких, С. А. Бородин // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 89–93.
183. Гладких Н. Т. Температурная зависимость поверхностной энергии твердых тел / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, С. В. Дукаров // Функциональные материалы. – 1994. – Т. 1, № 2. – С. 50–54
184. Pawlow P. J. Uher die Ahhangigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers / P. J. Pawlow // Zs. Phys. Chem. – 1909. – V. 65. – P. 1–35.
185. Perepezko J. H. Capacity of supercooled metals / J. H. Perepezko, J. S. Paik // Non-Cryst. Solids. – 1984. – V. 61–62. – P. 113–121.
186. Kumikov V. K. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals / V. K. Kumikov, Kh. B. Khokonov // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54. – P. 1346–1350.
187. Coombes C. J. The melting of small particles of lead and indium / C. J. Coombes // J. Phys. F. Metall Phys. – 1972. – V. 3, № 3. – P. 441–448.
188. Rahman M. S. In situ microscopy of the melting point of crystallites of tin / M. S. Rahman // Micron. – 1982. – V. 13. – P. 273–274.
189. Скоков В. Н. Кинетика поверхностного плавления малых частиц / В. Н. Скоков, В. П. Коверда // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – № 8. – С. 27–32.
190. Коверда В. П. Влияние флуктуаций и неравновесной огранки на плавление маленьких металлических кристаллов / В. П. Коверда, В. Н. Скоков, В. П. Скрипов // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т. 51, вып. 6. – С. 1238–1244.
191. Коверда В. П. Кинетика плавления и кристаллизации островковых пленок алюминия / В. П. Коверда, В. Н. Скоков, В. П. Скрипов // Расплавы. – 1987. – Т. 1, № 5. – С. 12–16.
192. Gosmani R. The melting and crystallisation of nanoscale Bi particles embedded in a glassy and crystalline matrix / R. Gosmani, R. Ruber // Phil. Mag. Letters. – 1999. – V. 79, № 7. – P. 481–489.
193. Curzon A. E. The size dependence of the melting point of small particles of alloys of In–Pb / A. E. Curzon, R. P. Berman, W. J. Heaney // Thin Solid Films. – 1976. – V. 32. – P. 198–204.

194. Lai S. L. Size dependence melting point of small particles: Nanocalorimetric measurements / S. L. Lai, J. V. Guo, V. Petrova et al. // *Phys. Rev. Letters*. – 1996. – V. 77. – P. 99–102.
195. Vanfleet R. R. Thermodynamics of melting and freezing in small particles / R. R. Vanfleet, J. M. Mochel // *Surface Science*. – 1995. – V. 341, № 1–2. – P. 40–50.
196. Smithells Colin I. Metals reference book / Colin I. Smithells. – London, Butterworth and Co. Publishers. – 1976. – 728 p.
197. Морохин В. А. Температурная зависимость поверхностной энергии железа / В. А. Морохин, Б. А. Пастухов, В. В. Хлынов, Е. Л. Фурман // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1987. – № 9. – С. 121–125.
198. Крафтмахер И. Я. Работы по физике твердого тела / И. Я. Крафтмахер. – Новосибирск: Наука, 1967. – № 1. – С. 37–47.
199. Ниженко В. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов : справочник / В. И. Ниженко, Л. И. Флока. – М. : Металлургия, 1981. – 208 с.
200. Тернбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях / Д. Тернбалл, Б. Воннегат // *Успехи физики металлов*. – М. : Металлургиздат, 1956. – Т. 1. – С. 304–367.
201. Ларин В. И. Образование и температурная устойчивость жидкой фазы в конденсированных пленках : дис. канд. физ.-мат. наук : 01. 04. 07 / В. И. Ларин. – Х., 1979. – 185 с.
202. Боришанский В. М. Жидкометаллические теплоносители / В. М. Боришанский и др. – М. : Атомиздат, 1967. – вып. 2. – С. 13.
203. Hodkin E. N. The surface energies of solid molybdenum, niobium, tantalum and tungsten / E. N. Hodkin, M. G. Nicolas, D. M. Poole // *J. Less-common Metals*. – 1970. – V. 20, № 2. – P. 93–103.

**Наукове видання**

**Гладких** Микола Тимофійович  
**Дукаров** Сергій Валентинович  
**Кришталь** Олександр Петрович  
**Ларін** Віталій Іванович  
**Сухов** Володимир Миколайович

# **Капілярні властивості острівцевих плівок та малих частинок**

Монографія

(Рос. мовою)

Коректор *О. В. Токар*  
Комп'ютерне верстання *С. В. Дукаров*  
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 7,53 Тираж 100 пр. Зам. № 163/14

Видавець і виготовлювач  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009  
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна  
Тел. 705-24-32